

TRENNSÄULEN
MIT DÜNNEN PORÖSEN SCHICHTEN FÜR DIE
GASCHROMATOGRAPHIE

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe - Universität

Frankfurt am Main

vorgelegt von
Csaba Horváth
aus
Szolnok (Ungarn)

1963



Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main unter dem
Dekanat von Professor Dr. Th. Wieland

1. Gutachter: Dozent Dr. I. Halász

2. Gutachter: Professor Dr. H. Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung:

15. 7. 63

16. 7. 63

Meiner Frau gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551903_0001

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	6
I. TEIL: HERSTELLUNG DER TRENNsäULEN	
A) Grundlagen der Technologie.....	8
1) Verwendung poröser Körper in der Sorptionstechnik	8
2) Haftvermögen disperser Feststoffe an einer Unterlage ...	9
3) Aufbau poröser Körper aus feinen Teilchen durch Adhäsion.....	10
B) Herstellung von Dünnschicht-Kapillarsäulen	11
1) Prinzip des Verfahrens.....	11
2) Herstellung der Suspension.....	12
a) Dispergierflüssigkeit.....	12
b) Pulver.....	13
c) Zusätze.....	16
d) Suspendierung.....	16
3) Füllung und Beschichtung des Kapillarrohres.....	17
a) Rohr.....	17
b) Füllung des Rohres.....	18
c) Behandlung in der Beschichtungsanlage.....	21
d) Prüfung und Nachbehandlung der Trennsäulen.....	22
C) Herstellung von Dünnschicht-Trennsäulenfüllungen.....	23
1) Prinzip des Verfahrens.....	23
2) Unterlage.....	24
3) Schichtbildende Stoffe.....	26
4) Beschichtung der Glasperlen.....	26
a) Reinigung und Vorbehandlung.....	26
b) Auftragen der schichtbildenden Stoffe.....	27
c) Mechanische Verarbeitung der aufgetragenen Schicht...	27
5) Prüfung des Produktes.....	28
II. TEIL: ERGEBNISSE MIT DÜNNsCHICHTTRENNsäULEN IN DER GASCHROMATOGRAPHIE	
A) Trennsäule im allgemeinen.....	30
1) Stationäre Phase.....	30
2) Bauart.....	32
a) Gepackte Säulen.....	32
b) Kapillarsäulen.....	33
c) Belastbarkeit.....	34

3)	Einflußgrößen auf die Trenngüte.....	34
a)	Selektivität.....	37
b)	Relative Bandenbreite.....	38
c)	Kapazitätsverhältnis und Phasenverhältnis.....	41
d)	Permeabilität.....	47
B)	<u>Stationäre Phasen in der Dünnschicht-Technik</u>	48
1)	<u>Gas-Festkörper-Chromatographie</u>	48
a)	Graphitierter Ruß.....	48
b)	Metalloxyde.....	63
c)	Siliziumcarbid.....	65
d)	Pigmentfarbstoffe.....	65
2)	Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie.....	67
3)	Gas-Flüssigkeits-Chromatographie.....	75
C)	<u>Permeabilität der Dünnschicht-Trennsäulen</u>	78
1)	Dünnschicht-Kapillarsäulen.....	78
2)	Gepackte Dünnschicht-Säulen.....	80
D)	<u>Untersuchung der Bandenverbreiterung und Trenngüte</u>	81
1)	Dünnschicht-Kapillarsäulen.....	81
a)	Vergleich mit klassischen Kapillarsäulen.....	81
b)	Adsorptions-Kapillarsäulen.....	92
2)	Gepackte Dünnschicht-Säulen.....	94
E)	<u>Phasenverhältnis bei Dünnschicht-Trennsäulen</u>	98
1)	Dünnschicht-Kapillarsäulen in der GLC.....	98
2)	Dünnschicht-Kapillarsäulen in der GSC.....	101
3)	Gepackte Dünnschicht-Säulen in der GLC.....	105
4)	Gepackte Dünnschicht-Säulen in der GSC.....	106
F)	<u>Bemerkung zur GSC mit Dünnschicht-Trennsäulen</u>	107
G)	<u>Belastbarkeit der Dünnschicht-Trennsäulen</u>	110
1)	Dünnschicht-Kapillarsäulen.....	110
2)	Gepackte Dünnschicht-Säulen.....	112
H)	<u>Lebensdauer und Reproduzierbarkeit</u>	113
I)	Ausblick.....	114

III. TEIL: EXPERIMENTELLE ANGABEN

A)	<u>Gaschromatographische Apparatur</u>	117
B)	<u>Durchführung und Auswertung der Messungen</u>	119

C) <u>Herstellung der Trennsäulen</u>	121
1) Suspensionen.....	121
2) Kapillarsäulen.....	127
3) Trennsäulenfüllungen.....	133
4) Gepackte Dünnschicht-Trennsäulen.....	136
<u>Zusammenfassung</u>	138
<u>Symbole und Abkürzungen</u>	140
<u>Literaturverzeichnis</u>	142

(Die Zahlen in eckigen Klammern im Text verweisen auf das
Literaturverzeichnis)

E I N L E I T U N G

Im Mittelpunkt der Gaschromatographie steht die Trennsäule, in der sich der Verteilungsprozeß abspielt, wodurch die Trennung der aufgegebenen Probe in die einzelnen Komponenten erreicht wird. Die rasche Weiterentwicklung der Gaschromatographie in den letzten zehn Jahren ist der Apparatetechnik zu verdanken, die die Aufgabe und Anzeige von kleinen Substanzmengen bewerkstellte und die Arbeit weitgehend mechanisierte. In der letzten Zeit wurden, veranlaßt durch die Einführung der Kapillarsäulen, Gaschromatographen mit sehr empfindlichen Detektoren entwickelt, die heute allgemein Verwendung finden.

Kleine Probemengen ergeben die Möglichkeit für schnelle und gute Trennungen, die mit den heute zur Verfügung stehenden Trennsäulen oft nicht erreicht werden können. Der Stand der Apparatetechnik stellt also den Trennsäulen-Bau (column engineering) vor neue Aufgaben: Trennsäulen zu entwickeln, die die apparativen Möglichkeiten voll ausschöpfen.

GOLAY [95] wies als erster darauf hin, daß eine "ideale" Kapillarsäule an der Innenwand eine dünne poröse Schicht tragen sollte, auf der die Trennflüssigkeit in feiner Form verteilt ist. Er hat selbst eine solche Säule hergestellt, deren Trennleistung allerdings noch viel zu wünschen übrigließ. GOLAY schlug auch für gepackte Säulen eine "ideale" Füllung vor. Sie bestünde aus kugelförmigen kompakten Teilchen, die an der Oberfläche einen dünnen porösen Bezug tragen, der mit der Trennflüssigkeit imprägniert ist.

Inzwischen betonten mehrere Forscher, wie PURNELL [56], NOREM [96] und GIDDINGS [92] die Vorteile solcher Trennsäulen, es fehlte aber bisher an einer allgemein verwendbaren Methode für die Herstellung derselben.

Zur Verwirklichung dieser Idee wurde eine Technologie ausgearbeitet, die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschrieben wird. Die hergestellten Trennsäulen wurden auf Verwendbarkeit und Leistungsfähigkeit in der Gaschromatographie geprüft.

Im zweiten Teil werden die Ergebnisse im Rahmen einer Betrachtung der Grundlagen vom Trennsäulen-Bau diskutiert.

Diese neuartigen Trennsäulen haben ein gemeinsames Merkmal: Die stationäre Phase liegt in einer dünnen porösen Schicht vor. Daher werden diese Trennsäulen - zur Unterscheidung von den klassischen gaschromatographischen Trennsäulen - als Dünnschicht-Kapillarsäulen und gepackte Dünnschicht-Säulen bezeichnet.⁺⁾

⁺⁾ Unter "Dünnschicht" wird immer eine Festkörperschicht verstanden im Unterschied zu dünnen Flüssigkeitsschichten, die durchgehend als "Filme" bezeichnet werden.

I. T E I L

HERSTELLUNG DER TRENNSÄULEN

A) Grundlagen der Technologie

1) Verwendung von porösen Körpern in der Sorptionstechnik

In der Adsorptionstechnik und in der Katalyse werden poröse Festkörper in gekörnter Form verwendet. Diese brauchen eine große innere Oberfläche, an der sich der Sorptionsprozess abspielt und eine ausreichende Festigkeit gegen mechanische Beanspruchung. Sie wurden von STAUFF [1] als Porenkörper bezeichnet. Diese Porenkörper werden durch Austrocknen von Gelen, durch chemische Umwandlung, evtl. auch durch Sintern hergestellt und nach Körnung für den gegebenen Zweck präpariert. Zu diesen Körpern gehören unter anderen Silicagel, aktives Aluminiumoxyd, Aktivkohle.

Auch in der Gaschromatographie werden für die Herstellung von gepackten Trennsäulen gekörnte Porenkörper verwendet. Diese sind entweder selbst als Adsorptionsmittel am Trennvorgang beteiligt und werden dann als aktive Festkörper bezeichnet, oder sie können als Trägermaterial für eine Trennflüssigkeit dienen, die an der großen inneren Oberfläche des Festkörpers in feiner Form verteilt ist [2].

Poröse Körper können auch aus kleinen diskreten Festkörperteilchen, ohne Klebemittel oder Sintern, durch die Haftfähigkeit der Partikel aufgebaut werden. Beim Granulieren pulverförmiger Stoffe entstehen Granalien, in denen keine festen Bindungen zwischen den einzelnen Teilchen vorhanden sind. Deshalb ist ihre Festigkeit gering, und sie können für die oben geschilderten Zwecke nicht verwendet werden.

In der Dünnschichtchromatographie [3,4] wird auf Grund der Haftfähigkeit der Partikel eine poröse Adsorbenschicht an einer Platte hergestellt. Die feste Unterlage verleiht der aus diskreten Teilchen bestehenden Schicht die mechanische Widerstandsfähigkeit. Nach derselben Technik arbeitet man in der Dünnschicht-Iono- bzw. Elektrophorese [5,6].

In der vorliegenden Arbeit wird dieses Prinzip weiterentwickelt, und durch die Bildung von dünnen porösen Haftschichten an der Innenwand von Kapillarrohren und an der Oberfläche von Glasperlen werden Trennsäulen für die Gaschromatographie hergestellt.

Das Entstehen solcher Schichten ist einerseits auf die Adhäsion zwischen den Teilchen und der Unterlage, andererseits auf die Kohäsion zwischen den Teilchen zurückzuführen. Die beiden Phänomene wurden von verschiedenen Autoren untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

2) Haftvermögen disperser Feststoffe an einer Unterlage

Das Haftvermögen von Pulvern wird in der Technik in breitem Rahmen ausgenutzt und wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Die ersten Versuche wurden mit Verstäubungsmitteln für die Schädlingsbekämpfung [7] durchgeführt. DERJAGIN und LASAREW [8] und CREMER, CONRAD und KRAUS [9] bestimmten die Haftkraft und die Reibungskoeffizienten von Pulverkollektiven gegenüber einer bestimmten Unterlage.

PECHT [10,11] hat die Haftfähigkeit pulverförmiger Stoffe an Salzoberflächen und das Pudern von Düngergranalien zur Erhaltung ihrer Rieselfähigkeit untersucht. Bei diesem Verfahren wird auf den Düngergranalien eine dünne Schicht vom feingemahlenden trockenen Pulver aufgetragen.

Die Einflußgrößen auf das Haftvermögen wurden eingehend von PATAT und SCHMID [12] erörtert.

In diesen Arbeiten wird das Haftvermögen auf die Bindungen zurückgeführt, die bei der Berührung von feinstdispersen Festkörpern mit einer Unterlage zwischen den Teilchen und der Kontaktfläche entstehen. Die Bindungen rufen eine im wesentlichen auf van der Waals'schen Kräften beruhende Haftkraft hervor, deren Potential nimmt mit der 6. Potenz des Abstandes ab und wächst mit dem Quadrat der Polarisierbarkeit der beteiligten Moleküle.

Nach CREMER [13] hängt die Haftkraft von der Art und von der Vorbehandlung des Pulvers, vom Material und von der Vorbehand-

lung der Unterlage, von der Form des Kornes, von der umgebenden Atmosphäre und vom Korndurchmesser ab. Wenn das Pulver befeuchtet ist, wird die Größe der entstehenden Haftkraft außerdem durch die Qualität und Menge der Flüssigkeit beeinflusst.

3) Aufbau poröser Körper aus feinen Teilchen durch Adhäsion

Beim Granulieren werden aus einem Pulver durch Adhäsion kugelförmige poröse Teilchen meistens in der Anwesenheit kleiner Flüssigkeitsmengen aufgebaut. Bei der Herstellung von porösen Schichten entsteht durch dieselben Kräfte ein poröser "Film".

Die Grundlagen und Methoden des Granulierens wurden eingehend durch RUMPF [14] untersucht. Nach ihm ist die Adhäsion in den Granalien auf folgende Kräfte zurückzuführen:

- a) van der Waals-Kräfte, die bei Kornabständen unter 10^{-6} cm wirksam sind;
- b) Grenzflächenkräfte und Kapillardruck an der Oberfläche von frei beweglichen Flüssigkeitsbrücken zwischen den einzelnen Körnern;
- c) Kohäsionskräfte in Adsorptionsschichten genügender Dicke ($3-30 \cdot 10^{-8}$ cm).

RUMPF hat diese Kräfte und daraus die Zugfestigkeit der Granulate mit folgendem Ergebnis berechnet:

Aus den van der Waals'schen Kräften ergeben sich bei Teilchengrößen zwischen 10^{-6} - 10^{-4} cm und bei Kornabständen zwischen 10^{-6} - 10^{-7} cm Zugfestigkeiten bis 10 kp/cm^2 . Die Größe der Zugfestigkeit hängt von der Teilchengröße, vom mittleren Kornabstand - der durch die Beschaffenheit der Oberfläche und die Herstellungsmethode bestimmt wird - und von der Polarisierbarkeit der Molekel an der Oberfläche ab.⁺⁾ Durch die infolge von Flüssigkeitsbrücken zwischen den einzelnen Partikeln wirkenden kapillaren Haftkräfte werden schon bei Teilchengrößen von 10^{-4} cm Zugfestigkeiten von $1-10 \text{ kp/cm}^2$ erreicht. Bei kleineren Korngrößen wird der Wert erheblich größer. Die Werte hängen

⁺⁾ Zum Vergleich liegt die Zugfestigkeit der kompakten Festkörper im allgemeinen über 1000 kp/cm^2 .

von der Menge und Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Diese Kräfte kommen auch bei größeren Teilchen (Korngröße über 10^{-4} cm) zur Geltung, wenn eine größere Menge Flüssigkeit vorhanden ist. Bei kleineren Teilchen oder bei Teilchen mit einer großen inneren Oberfläche existieren keine beweglichen Flüssigkeitsbrücken. Die Flüssigkeit bedeckt in Form einer Adsorptionsschicht die Festkörperoberfläche. Diese adsorbierte Schicht vermindert durch "Ebnen" der Oberfläche den Kornabstand und bei Berührung wirkt die Kohäsionsfestigkeit der Flüssigkeit. Dabei erhöht sich durch die Flüssigkeitsschicht die Anzahl der an der Kraftübertragung beteiligten polarisierten Atome oder Molekeln pro Volumeneinheit. Damit trägt sie zur Stärkung der van der Waalschen Bindungen bei. Die berechneten Werte stimmen mit den Erfahrungen in der Granulierttechnik überein und bilden auch die Grundlage der Herstellung von dünnen porösen Schichten.

B) Herstellung der Dünnschicht-Kapillarsäulen

Im folgenden wird die Technologie im allgemeinen betrachtet. Die Einzelheiten werden im III. Teil beschrieben.

1) Prinzip des Verfahrens

Bei diesen Säulen wird die poröse, bis zu 100 μ dicke Festkörperschicht an der Innenwand eines Rohres von kleinem Innendurchmesser (0,25-0,5 mm) angebracht.

Zur Beschichtung wird eine Suspension verwendet, die alle Komponenten der auszubildenden Schicht enthält. Das Kapillarrohr wird mit der Suspension vollständig und blasenfrei gefüllt und an einem seiner Enden geschlossen. Die Dispergierflüssigkeit wird durch eine am offengebliebenen Ende beginnende fortschreitende Erhitzung des Rohres verdampft. Die Festkörperteilchen der Suspension bleiben, evtl. mit einer Trennflüssigkeit befeuchtet, als Haftschrift an der Wand zurück. Die Dämpfe verlassen durch den entstehenden Längskanal das Rohr. Der Teil des Rohres, aus dem die Flüssigkeit schon verdampft ist, wird bei einer Temperatur über dem Taupunkt derselben

gehalten, um die Kondensation zu vermeiden. Anschließend wird das verschlossene Ende geöffnet, und die Kapillare mit einem Gas gespült.

Das Verfahren besteht also aus folgenden Schritten:

- a) Herstellung der Suspension,
- b) Vorbehandlung und Füllung des Rohres,
- c) Beschichtung,
- d) Nachbehandlung der Trennsäule.

2) Herstellung der Suspension

Die Suspension besteht aus dem schichtbildenden Festkörper, einer dispergierenden Flüssigkeit und evtl. aus Zusätzen wie z.B. einer Trennflüssigkeit. Sie enthält alle Komponenten des herauszubildenden porösen Systems. Die Qualität und Dicke der Schicht hängt von der Zusammensetzung der Suspension ab. Ihre Fließeigenschaften bestimmen die Länge und Nennweite des Rohres, das mit der Suspension bei dem üblichen Höchstdruck von 200 Atm. gefüllt werden kann.

Die Sedimentation des Festkörpers kann zu ungleichmäßiger Beschichtung und zu Verstopfungen führen. Deshalb ist auf die Stabilität der Suspension zu achten.

a) Dispergierflüssigkeit

Entsprechend der Verwendung der Suspension soll die Dispergierflüssigkeit chemisch stabil sein, einen niedrigen Siedepunkt haben und zur Stabilität und zu den guten Fließeigenschaften der Suspension beitragen. Sie kann ein Gemisch verschiedener Flüssigkeiten sein. Der niedrige Siedepunkt ermöglicht die Verdampfung der Flüssigkeit bei niedriger Temperatur und damit die Schonung der anderen Komponenten.

Nach dem STOKESschen Gesetz ist die Sedimentationsgeschwindigkeit der Teilchen klein, wenn die Flüssigkeit eine hohe Dichte und Viskosität hat. Vorzugsweise werden für die Suspension Flüssigkeiten mit hoher Dichte und niedrigem Siedepunkt verwendet: Trifluortrichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Methylen-

chlorid und Methylenbromid. Am besten hat sich das Trifluor-trichloräthan (FRIGEN)⁺) wegen seines niedrigen Siedepunktes (47,5°C), seiner hohen Dichte (1,58 g/ml) und seiner Beständigkeit bewährt.

Da die Sedimentation und die Fließeigenschaften der Suspension auch von der Wechselwirkung zwischen Dispergierflüssigkeit und Festkörperoberfläche abhängen, muß die geeignetste Flüssigkeit jeweils experimentell ermittelt werden.

Die Viskosität und dadurch die Stabilität der Suspension kann durch "Verdickungsmittel" erhöht werden. Für diesen Zweck hat sich am besten das auf pyrolytischem Wege hergestellte Siliziumdioxid (Aerosil)⁺⁺) bewährt. Durch Einrühren von 1-2 % Aerosil in Tetrachlorkohlenstoff kann ein Sol hergestellt werden [16], mit dem sich auch bei gröberen und schwereren Teilchen eine stabile Suspension herstellen läßt. Zur Verdickung von wäßrigen Suspensionen können 0,5-1,5 % des Produktes COK 84⁺⁺) verwendet werden, das 16 % hochdisperses Al_2O_3 und 84 % Aerosil enthält.

b) Pulver

Die Eigenschaften der Suspension und der entstehenden Schicht werden in erster Linie durch die Beschaffenheit und Menge des verwendeten Festkörpers bestimmt.

Im allgemeinen verlangt die Stabilität der Suspension und der entstehenden Schicht, daß die Teilchengröße möglichst kleiner als 1μ ist. Entweder liegt der Festkörper in der gewünschten Dispersität vor, wie z.B. Ruß, hochdisperse Metalloxyde usw., oder er wird gemahlen.

Für die Zerkleinerung wurde eine Schwingmühle⁺⁺⁺) aus Porzellan mit einem Nutzinhalt von 0,6 Liter gewählt, da das Schwingmahlen [17] erfahrungsgemäß zu einer relativ gleichmäßigen Kornverteilung führt und in diesem Gerät sowohl trocken als auch naß gemahlen werden kann.

+) Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt (M)-Höchst

++) DEGUSSA, Frankfurt (M), Werk Rheinfelden

+++) Siebtechnik G.m.b.H., Mühlheim/Ruhr

Die Mahlzeit beträgt bei den verschiedenen Versuchen 3-10 Stunden. Oft zeigt sich in der fertigen Suspension, daß die Kornverteilung inhomogen ist. In diesem Falle kann durch Aufschlämmen mit Wasser und Sedimentation in einem Meßzylinder, ähnlich wie MARTIN und JAMES [18] die erste Trennsäulenfüllung herstellten, eine gleichmäßigere Kornfraktion abgetrennt werden.

Die Oberfläche von Adsorbentien großer innerer Oberfläche (Al_2O_3 , Aktivkohle usw.) wird durch Mahlen nur wenig erhöht, weil die Veränderung der geometrischen Oberfläche zur inneren Oberfläche klein ist. Infolgedessen werden die Adsorptionseigenschaften wenig verändert, wenn sie in gepulverter Form verwendet werden.

Bei Festkörpern, die keine oder kleine innere Oberflächen haben und in Pulverform als inaktiver Träger für eine Trennflüssigkeit eingesetzt werden sollen (Chromosorb, Glas usw.), werden durch Mahlen aktive Zentren aufgeschlossen, die zu einer störenden Aktivität des Pulvers führen.

Die Nachbehandlung der Pulver zum Zwecke der Desaktivierung kann nach den in der Gaschromatographie sonst auch verwendeten Methoden [19] durchgeführt werden. Entweder werden die aktiven Stellen durch Säure- und Alkalibehandlung entfernt [20,21] oder durch chemische Reaktionen blockiert [20,22].

Tabelle I: Verwendete Festkörper

Material	spez. Oberfl. m ² /g	Lieferfirma
Al ₂ O ₃ für Dünnschichtchrom.	-	Fluka (Schweiz)
Aluminiumhydroxyd ^{+))}	-	CAMAG (Schweiz)
Sterchamol ^{+))}	6,0	Merck
Ruß CK 3 graphitisiert	78,2	DEGUSSA
Ruß CK 4 graphitisiert	71,5	DEGUSSA
Ruß Corax 9 graphitisiert	78,1	DEGUSSA
Molekularsieb 5 A ^{+))}	-	Merck
Cellulose	-	Mikrotechnik GmbH ^{++))}
Perylentetracarbin- säurediimid	35	Farbwerke Hoechst AG
Permanentviolett RL	74	Farbwerke Hoechst AG
Kieselgur G für Dünnschichtchr.	-	Merck
Super Fine Super Floss	-	Lehmann u.Voss u.Co. ⁺⁺⁺⁾
Eisenoxyd E 7 hochdispers	37	DEGUSSA
Aluminiumoxyd hochdispers	106	DEGUSSA
Siliziumkarbid hochdispers	-	DEGUSSA
Ruß Thermax graphitisiert	6,4	Thermatomic Carbon Co.
Aerosil 2491/390	390	DEGUSSA
Zirkonoxyd hochdispers	50	DEGUSSA

++) Miltenberg-Bürgstadt am Main

+++) Hamburg, Vertretung von Johns-Manville, U.S.A.

In der Tabelle I sind die verwendeten Festkörper zusammengefaßt. Die mit einem ⁺)-Zeichen versehenen Stoffe wurden gemahlen, die anderen waren schon feinteilig.

Die Pulver wurden entweder lufttrocken oder nach Trocknung bei 100°C, evtl. nach einer Aktivierung bei höheren Temperaturen für die Suspension verwendet.

Es können auch mehrere Adsorptionsmittel nebeneinander verwendet werden. So kann z.B. aus graphitisiertem Ruß und Aluminiumoxyd eine stabile Suspension hergestellt werden.

c) Zusätze

In den Trennsäulen für die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie wird eine Trennflüssigkeit, z.B. Squalan, Triäthylenglykol, Dinonylphtalat, an der Oberfläche des porösen Körpers verteilt. Sie erhöht als Sorptionsschicht oder als Brücke zwischen den Festkörperteilchen und zwischen den Teilchen und der Unterlage die Festigkeit der Festkörperschicht.

Die Menge der Trennflüssigkeit beträgt in den hergestellten Suspensionen bis zu 25 Gew.-% bezogen auf den Festkörper. Wenn sie sich im Dispergiermedium löst, wird sie einfach der Suspension zugegeben. Sonst wird das Pulver mit der Trennflüssigkeit, wie es in der Gaschromatographie üblich ist [23], imprägniert oder die Trennflüssigkeit im Dispergiermittel emulgiert.

Die Suspension kann noch Substanzen enthalten, die die Aktivität des Festkörpers herabsetzen [19]. So kann z.B. für die Desaktivierung von Sterchamol Alkalterge T⁺) (substituiertes Oxazolinderivat) zugesetzt werden [31].

d) Suspendierung

Das Pulver wird mit einem Schnellrührer "Ultra Turrax"⁺⁺) in der Flüssigkeit dispergiert. Die Rührzeit betrug

⁺) Commercial Solvent Co. U.S.A.

⁺⁺) Janke und Kunkel K.G., Staufen i.Br.

3-5 Minuten bei Tourenzahlen von 7-8000 UpM. Durch Kühlung der Suspension mit Eiswasser wird das Verdampfen der Flüssigkeit verhindert. Die Suspension wird danach durch ein Sieb gedrückt, um Klumpen und gröbere Verunreinigungen zu entfernen. Dafür wird ein "Ultra-Filtrationsgerät"⁺) mit Metallsiebeinlagen (Maschenweite 0,06-0,1 mm) verwendet. Das Passieren des Siebes erfolgt bei 1-3 atü Stickstoffdruck.

3) Füllung und Beschichtung des Kapillarrohres

a) Rohr

GOLAY [15] verwirklichte zuerst einen Vorschlag von MARTIN [24], wonach in der Gaschromatographie Rohre von kleinem Innendurchmesser (0,1-0,5 mm) mit einem Flüssigkeitsfilm an der Innenwand zu verwenden sind. Diese sogenannten Kapillarsäulen werden heute in der Gaschromatographie im breiten Kreis verwendet.

Da die Füllung von Kapillarrohren mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm mit den meisten Suspensionen schwierig ist, werden bei dieser Technik für die Herstellung der Trennsäulen Rohre der Nennweite 0,25 und 0,50 verwendet. Unter Nennweite (d_N) wird der durch die Lieferfirma angegebene Innendurchmesser verstanden. Sie kann vom gasdynamisch gemessenen Innendurchmesser oder vom mittleren mechanischen Durchmesser [26] abweichen. Für das Verfahren sind Metallkapillarrohre gut geeignet, da sie mechanisch widerstandsfähig, hitzebeständig, Lösungsmittelbeständig und biegsam sind.

Für die Untersuchung der Vorgänge bei der Füllung und Beschichtung können Nylon-Kapillarrohre⁺⁺) von $d_N = 0,25$ und 0,5 mm [25] eingesetzt werden. Die Außenwand dieser Rohre wird zweimal mit einem Polyurethanlack (Desmodur/Desmorphen-Lack)⁺⁺⁺) überzogen, um die Durchlässigkeit der Wand herabzusetzen bzw.

⁺) Membranfilter Gesellschaft, Göttingen

⁺⁺) Portland Plastics Ltd., Hyne-Kent, England

⁺⁺⁺) Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

zu beseitigen. Das Nylon-Kapillarrohr bleibt durchsichtig und die Dispergierflüssigkeit verlässt das Rohr durch den Längskanal wie bei den Metallkapillaren. Auf diese Weise kann man den Verlauf der Beschichtung und die entstandene Schicht kontrollieren.

Die Trennsäulen werden aus Kupferkapillarrohren^{+) hergestellt. Sie haben sehr gute mechanische Eigenschaften und sind relativ billig. Ihr Nachteil ist, daß die Innenwand der erhältlichen Kupferkapillarrohre sehr rauh ist. Sie kann bei der Benetzung mit der Trennflüssigkeit Schwierigkeiten verursachen und zu einer unerwünschten Aktivität der Wand führen. In manchen Fällen wird die Innenwand der Kupferkapillaren versilbert. Die Versilberung führt in bezug auf die Beseitigung der Aktivität der Kupferoberfläche nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Erst eine entsprechende Emaillierung könnte die Kupferkapillarrohre für die Gaschromatographie voll einsatzfähig machen.}

b) Füllung des Rohres

Vor dem Füllen werden die Kapillarrohre gereinigt [26]. Sie werden nacheinander mit je 20 ml Methanol, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durchgespült. Bei der Verwendung von wäßrigen Suspensionen ist die Reihenfolge umgekehrt.

Nach der Reinigung wird das Rohr mit der Dispergierflüssigkeit der Suspension gefüllt. Das erleichtert die nachfolgende Füllung und ermöglicht deren bessere Kontrolle.

Zur Füllung wird die Kapillare mit einem Druckgefäß (Fassungsvermögen 20 ml) verbunden, das für die Beschickung mit der Suspension einen abschraubbaren Deckel hat. Nach dem Einfüllen der Suspension wird das Gefäß an eine Stickstoff-Flasche angeschlossen. Normalerweise wird die Suspension mit 150-200 atü in die Kapillare bzw. durch die Kapillare gedrückt. Bei kurzen Rohrlängen ist der Druck niedriger.

^{+) Schoeller Werk KG, Hellenthal}

Nachdem 5-10 ml herausgedrückt sind, wird das freie Ende des Rohres zusammengedrückt und nach dem Ausgleichen des Innendruckes mit der Atmosphäre auch das andere Ende verschlossen.

Die größte Länge, die nach diesem Verfahren gefüllt - und beschichtet wurde, beträgt 80 Meter (Kupferrohr $d_N: 0,5$ mm).

BESCHICHTUNGSANLAGE FÜR KAPILLARROHRE

MASSTAB: 100 mm

- 1 Spule mit dem mit Suspension gefüllten Kapillarrohr
- 2 Spule mit dem beschichteten Kapillarrohr
- 3 Luftthermostat
- 4 Rohrfen
- 5 Heizkörper für Luftthermostat
- 6 Platte für gleichmäßigere Wärmeverteilung
- 7 Elektromotor
- 8 Getriebe
- 9 Deckel mit Handgriff
- 10 Kontaktthermometer

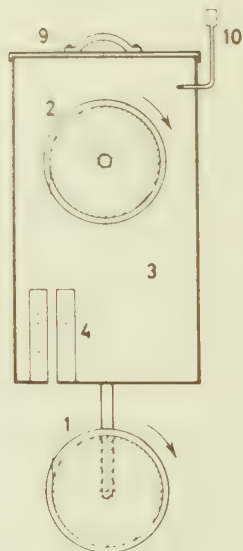
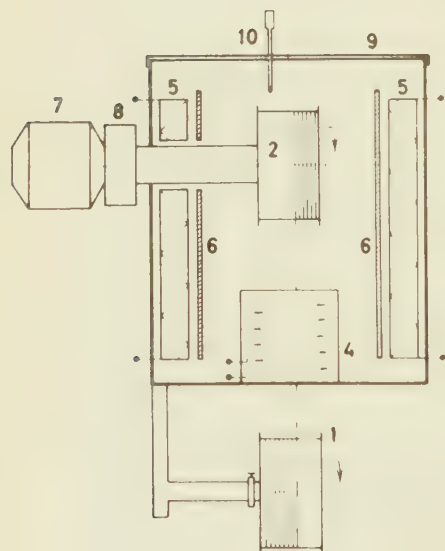
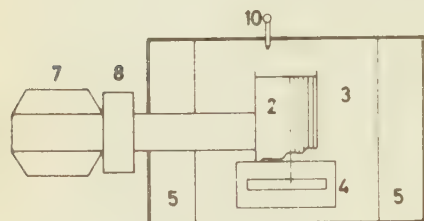


Abb. 1

c) Behandlung in der Beschichtungsanlage

Die Beschichtung wird in der schematisch abgebildeten Apparatur (Abb.1) durchgeführt.

Das gefüllte Kapillarrohr wird auf eine Spule ($\varnothing$ 120 mm) aufgespult und an der frei beweglichen Achse (1) befestigt. Die Achse ist mit einer Spannvorrichtung für die Befestigung der Spule und mit einer Bremsvorrichtung für die Straffung des Rohres während des Umspulens versehen. Das entsprechende Ende des Rohres wird aufgeschnitten, durch den Rohrofen (4) in den Luftthermostaten (3) geführt und auf der anderen Spule (2) befestigt. Diese Spule ist mit einer Spannvorrichtung an der angetriebenen Achse festgemacht. Dann wird der Rohrofen und der Luftthermostat auf die Betriebstemperatur geheizt und der Antrieb eingeschaltet. Das Kapillarrohr bewegt sich nun durch den Rohrofen in den Luftthermostaten.

Die Dispergierflüssigkeit der Suspension verdampft beim Passieren des Rohrofens im Kapillarrohr und verläßt es durch sein offenes Ende. Die nichtflüchtigen Komponenten der Suspension bleiben als eine dünne Schicht an der Rohrrinnenwand zurück. Die beschichtete Kapillare wird auf die Spule im Luftthermostaten aufgespult.

Der Rohrofen hat eine Öffnung von 80 x 100 mm und eine Länge von 100 mm. Er ist auf dem Boden des Luftthermostaten montiert, der dort einen passenden Spalt hat. Die Leistungsaufnahme der Heizspule im Rohrofen beträgt 400 Watt und die Heizung wird mit einem Regeltransformator reguliert. Die Temperatur in der Mitte der Öffnung des Rohrofens hängt von der Heizspannung und von der Temperatur des Luftthermostaten ab. Im Spalt des Rohrofens wurden Temperaturen bis 400°C gemessen. Normalerweise liegt die Temperatur niedriger.

Der Luftthermostat ist aus Aluminiumblech mit Asbestisolierung hergestellt und wird mit zwei Rohrheizkörpern⁺) zu je 250 Watt

⁺) Voigt und Haeffner, Frankfurt(M)

geheizt. Die Heizkörper sind an zwei gegenüberliegenden Seiten hinter den Wärmeverteilerplatten (6) eingebaut. Die Heizung des Luftthermostaten wird durch ein Kontaktthermometer (10) und ein Lauda-Relais (Typ RT/3000 W)⁺) geregelt. Die Temperaturverteilung ist im Luftthermostaten wegen der schwachen Luftzirkulation nicht gleichmäßig. Am Kontaktthermometer wurden Temperaturen von 90-180°C eingestellt. Der Deckel (9) des Luftthermostaten ist abnehmbar und das Auf- und Abmontieren der Spulen und die Kontrolle erfolgten von oben.

Als Antrieb dient ein Elektromotor (7) mit einem stufenlos regelbaren Getriebe⁺⁺) (8), mit dem Drehzahlen von 2-60 Umdrehungen pro Stunde eingestellt werden können. Normalerweise wird mit einem Vorschub von 1-5 cm pro Minute gearbeitet.

Die Geschwindigkeit soll so eingestellt werden, daß die Flüssigkeit rasch verdampft und die obere Temperaturgrenze, wie sie durch die Zusammensetzung der Suspension gegeben ist, nicht überschritten wird. Bei der Verdampfung dürfen keine Blasen und keine Pfropfen entstehen, die die Bildung einer gleichmäßigen Schicht verhindern und zu Verstopfungen führen können. Die Dampfgeschwindigkeit kann groß sein, damit der herausströmende Dampf zur Ebnung der Schicht beiträgt.

d) Prüfung und Nachbehandlung der Trennsäulen

Durch das Auswiegen des leeren Kapillarrohres, des gefüllten Rohres, der abgeschnittenen Anschluß- und Endstücke und der beschichteten Kapillare kann die Menge der Schicht ermittelt werden und in Kenntnis der Zusammensetzung der Suspension kontrolliert werden. Die Zusammensetzung der Schicht entspricht der Zusammensetzung des nichtflüchtigen Anteils der Suspension. So kann die Menge der stationären Phase pro Meter berechnet werden. Die Werte konnten reproduziert werden.

Die Stabilität der Schicht wird bei 4 atü Stickstoff geprüft.

⁺) Lauda Werke, Lauda/Tauber

⁺⁺) Heidolph-Elektro K.G., Schwabach bei Nürnberg

Bei guter Beschichtung wurde nur bei sehr hohen linearen Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet, daß Festkörperteilchen vom strömenden Gas mitgerissen wurden. Sonst erweist sich die Stabilität als genügend für die Gaschromatographie, wenn auch die Trennsäulen eine schonende Behandlung verlangen. Bei stärkeren mechanischen Einwirkungen kann sich die Permeabilität der Säule verändern.

Die Säulen werden durch Spülen mit Stickstoff von Spuren der Dispergierflüssigkeit befreit und betriebsfertig gemacht. Die Behandlung erfolgt bei der für die stationäre Phase erlaubten Höchsttemperatur und bei üblichen Strömungsgeschwindigkeiten. Bei der Verwendung einer Trennflüssigkeit an einem inaktiven Träger wird die Säule konditioniert [27]. Bei dieser Behandlung wird die Trennsäule ohne Gasspülung mit geschlossenen Enden bei höherer Temperatur (bei Squalan 320°C) 5 Std. erhitzt. Dadurch soll eine gleichmäßigere Verteilung der Trennflüssigkeit im Porenkörper erreicht werden.

Die Beschichtung kann unter dem Mikroskop geprüft werden. Abb. 2 und 3 zeigen Aufnahmen von beschichteten Kapillarrohren. Es wurden mehrere Trennsäulen mühsam von cm zu cm aufgeschnitten und die Beschichtung unter dem Mikroskop kontrolliert. Es zeigte sich eine lückenlose Bedeckung der Innenwand. Die Schichtdicke ist in den meisten Fällen nicht gleichmäßig. Im allgemeinen liegt die Schichtdicke bei 20-80µ.

C) Herstellung von Dünnschicht-Trennsäulenfüllungen

1) Prinzip des Verfahrens

Analog dem vorher beschriebenen Verfahren wird aus diskreten Teilchen, die auch mit einer Trennflüssigkeit benetzt werden können, durch Haftkräfte eine Festkörperschicht hergestellt. Alle Komponenten der herauszubildenden Schicht werden mit einer Dispergierflüssigkeit verpastet und auf die Oberfläche von kleinen kugelförmigen kompakten Teilchen aufgetragen. Durch mechanische Einwirkung kommt während bzw. nach dem Verdampfen der Flüssigkeit eine dünne poröse Schicht zustande,

die den Festigkeitsanforderungen in der Gaschromatographie genügt.

Im Gegensatz zur Herstellung der Dünnschichtkapillaren werden hier die schichtbildenden Teilchen durch mechanische Einwirkung gegenseitig so verschoben, daß die Haftkräfte besser zur Geltung kommen. Damit wird eine bessere Verfestigung erreicht, die auch erforderlich ist, weil die Teilchen durch ihre Beweglichkeit Reibungen ausgesetzt sind.

Die beschichteten Körner werden in der üblichen Weise zur Füllung von gepackten Trennsäulen in der Gaschromatographie verwendet.

Abb.4 und 5 zeigen beschichtete Glasperlen. Die Schicht besteht aus hochdispersen ZrO_2 bzw. Fe_2O_3 , die mit wenig Triäthylenglykol benetzt sind.

2) Unterlage

In der Gaschromatographie werden schon länger [30,27,32] für Füllung von Trennsäulen kugelförmige kompakte Teilchen - Glasperlen mit einer Trennflüssigkeit benetzt - verwendet. Auch durch Granulieren wurde versucht, kugelförmige Porenkörper für diesen Zweck herzustellen [33].

In dieser Arbeit werden als Unterlage für die dünne poröse Schicht Glasperlen⁺⁾ mit einem Durchmesser von 0,00-0,30 mm benutzt. Etliche Versuche wurden mit Bronzekügelchen (SIFERM)⁺⁺⁾ durchgeführt, die ebenfalls eine gute Unterlage bilden. Die Glasperlen werden gesiebt, da die Handelsware keine gleichmäßige Siebfraktion ist, die für eine gute Trennsäulenfüllung erforderlich ist.

Außer Kügelchen kämen auch andere Unterlagen für die dünne Schicht in Frage; in erster Linie die in der Destillations-

⁺⁾ Glaswerk Wertheim, Wertheim am Main

⁺⁺⁾ Deutsche Edelstahlwerke AG, Dortmund-Aplerbeck



Abb.2 Kupferrohr mit einer
Schicht aus Sterohamol+Squalan.
Trennsäule R ($d_N:0,5$ mm).

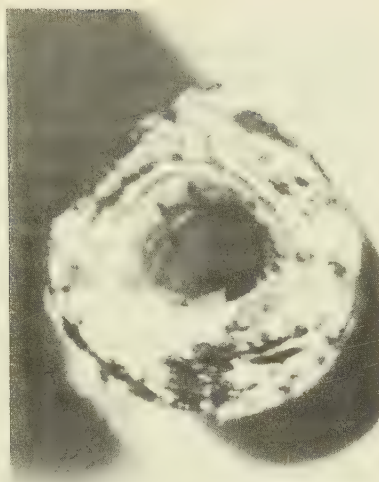


Abb.3 Kupferrohr mit einer
Schicht aus Fe_2O_3 +Triäthylenglykol.
Trennsäule Q ($d_N:0,5$ mm).

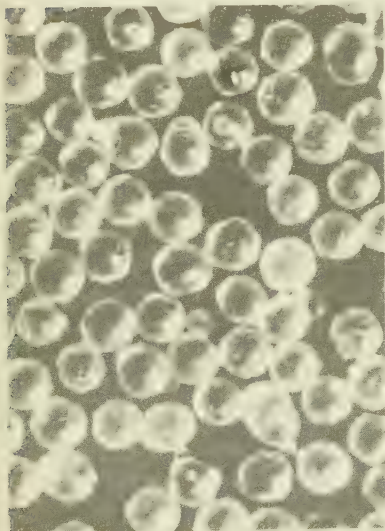


Abb.4 Glasperlen (0,09-0,10mm)
mit ZrO_2 +Triäthylenglykol
beschichtet.
Trennsäulenfüllung:GP I.

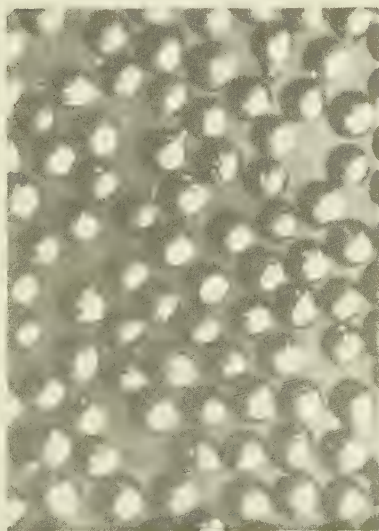


Abb.5 Glasperlen (0,09-0,10mm)
mit Fe_2O_3 +Triäthylenglykol
beschichtet.
Trennsäulenfüllung:GP II.

technik verwendeten Füllkörper, von denen Metallspiralen für die Gaschromatographie vorgeschlagen wurden [28,29]. Die in dieser Richtung durchgeführten Vorversuche waren erfolgreich. Es kann z.B. die Oberfläche von V2A-Spiralen (0,1 x 1,0 x 1,0 mm) mit einer Suspension von hochdispersem Eisenoxyd gleichmäßig beschichtet werden.

3) Schichtbildende Stoffe

Im allgemeinen gilt für den Festkörper und die Zusätze, was bei der Suspension geschrieben wurde. Die Auswahl der Dispergierflüssigkeit richtet sich danach, welche Flüssigkeit bei der mechanischen Bearbeitung eine feste Schicht herzustellen ermöglicht. Dabei spielt das Benetzungsvermögen der Flüssigkeit der Unterlage und dem Pulver gegenüber eine Rolle. Die beste Dispergierflüssigkeit mußte experimentell ermittelt werden.

Wegen der hohen Festigkeitsanforderungen soll die Teilchengröße klein - unter 1 μ - sein. Nach der Erfahrung tragen 2-3 % Trennflüssigkeit erheblich zur Festigkeit der Schicht bei.

4) Beschichtung der Glasperlen

a) Reinigung und Vorbehandlung

Die Oberfläche der gesiebten Glasperlen wird mit Chromschwefelsäure gereinigt, anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

In manchen Fällen ist die Adhäsion des Pulvers an der Glasoberfläche klein; z.B. haftet graphitierter Ruß nicht an den Glasperlen. Für die Herstellung von Glasperlen, die mit graphitiertem Ruß beschichtet sind, werden die Glaskugeln mit einem Einbrennlack (aus Epicoate-Harz)⁺ überzogen, und das Lösungsmittel wird verdampft. Durch Schütteln der lackierten Kügelchen in einer Suspension von graphitiertem Ruß in Tetrachlorkohlenstoff werden die Rußteilchen an die Oberfläche geklebt

⁺) Shell Chemie, Frankfurt (M)

und nach Absaugen wird durch Verreiben in der Reibschale eine gleichmäßige "primär"-Rußschicht hergestellt. Der Lack wird bei 300°C eingebrannt, und die so entstandenen Körper können nach dem üblichen Verfahren beschichtet werden.

b) Auftragen der schichtbildenden Stoffe

Nach der Reinigung oder Vorbehandlung der Unterlage werden die Komponenten der herauszubildenden Schicht naß an die Oberfläche der Glasperlen gebracht. Entweder werden sie als eine Paste an die Kügelchen geschmiert, oder beim Schütteln mit einer Suspension lagern sich die feinen Teilchen aus der Suspension an die Oberfläche der Glasperlen ab.

Im ersten Falle werden das Pulver, die Zusätze und die Glasperlen in einer Reibschale mit wenig Dispergierflüssigkeit verrieben. Dabei entsteht eine Paste, die gleichzeitig an die Unterlage aufgeschmiert wird. Bei der Behandlung verdampft der größte Teil der Dispergierflüssigkeit.

Die zweite Methode ist nur bei sehr feinen Teilchen zu verwenden, die ausreichende Adhäsion zur Unterlage zeigen, z.B. hochdisperses Eisenoxyd, organische Pigmentfarbstoffe. Das Pulver, häufig mit einer polaren Trennflüssigkeit imprägniert, wird in einer unpolaren Flüssigkeit suspendiert; die Glasperlen mit der Suspension geschüttelt, wobei sich die feinen Teilchen an der Glasoberfläche absetzen. Das Produkt wird abgesaugt und weiterverarbeitet.

c) Mechanische Verarbeitung der aufgetragenen Schicht

Die aufgetragene Schicht ist noch sehr ungleichmäßig und besitzt nicht die erforderliche Festigkeit. Außerdem sind viele Teilchen zusammengeklebt. Sie werden durch eine reibende, mischende und rollende Bewegung bearbeitet, wodurch eine gleichmäßige Beschichtung und infolge des Zusammendrückens der Partikel eine Verfestigung der Schicht eintritt.

Die Behandlung kann auf dem Granulierteller durchgeführt werden. Der verwendete Granulierteller ist aus einem emaillierten

Topf hergestellt. Sein Durchmesser beträgt 76 cm, die Randhöhe 12 cm. Der Teller ist zentrisch auf einer senkrechten Achse befestigt, die über ein kontinuierlich veränderliches Getriebe durch einen Laboratoriumsrührmotor^{*)} in Drehbewegung versetzt werden kann. Der Neigungswinkel des Tellers kann durch Senken bzw. durch Aufrichtung der Achse zwischen 0 und 90° gegen die Horizontale variiert werden.

Die "grob"-beschichteten Glaskügelchen werden im lufttrockenen Zustand auf den Granulierteller gebracht (Ansatzgröße 50-100g) und bei einer Umdrehungszahl von 30-90 UpM in Bewegung gehalten. Der Neigungswinkel und die Drehzahl werden so eingestellt, daß die Körner eine nierenförmige Bewegungsbahn beschreiben. Man läßt den Ansatz 15-20 Min. rollen. Es kann durch Zugabe von weiteren pulverförmigen Festkörpern auf dem Granulierteller eine Erhöhung der Schichtdicke erreicht werden.

Wenn die Teilchengröße des Pulvers klein genug ist, kann man die Beschichtung sehr einfach durchführen. Die Glasperlen, das Pulver und die Zusätze werden in der Reibschale mit wenig Flüssigkeit verrieben, und nach der Verflüchtigung der Flüssigkeit ist die Beschichtung beendet. Bei 50 g Glasperlen dauert die Behandlung nur einige Minuten.

Wenn der feinverteilte Festkörper als wäßriger Filterkuchen vorliegt, können die Glasperlen mit dem Filterkuchen verrieben werden. Dieses führt besonders leicht zu einer festen Haftschiicht ohne jegliche Zusätze.

d) Prüfung des Produktes

Die beschichteten Körper werden gesiebt, um die Agglomerate, die größeren Teilchen und den Staub zu entfernen. Das Sieben wird vor der Trocknung durchgeführt, weil nach der Erfahrung die noch adherierende Dispergierflüssigkeit zur Festigkeit der Schicht beiträgt. Dann wurde das Produkt im Trockenschrank getrocknet. Die Temperatur richtet sich nach der Betriebstemperatur der Trennsäule, die mit dem Produkt gefüllt wird.

^{*)} Janke und Kunkel K.G., Staufen i.Br.

Die Prüfung des Produktes wird nach drei Gesichtspunkten vorgenommen.

Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung wird unter dem Mikroskop geprüft. Im allgemeinen ist die Bedeckung der Oberfläche nicht vollständig. S. Abb.4 und 5.

Die Menge der Haftschrift wird durch Entfernen der Schicht und Zurückwiegen der "nackten" Glasperlen festgestellt. Die Schicht wird durch Schütteln in Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid, Dekantieren und anschließend Waschen auf einem Metallsieb entfernt.

Die Festigkeit der Schicht wird durch Rütteln auf einem Sieb (Maschenweite 0,06 mm) geprüft. Die nach 3 Minuten Rütteln entstehende Staubmenge ist ein Maß für die Festigkeit der Schicht.

II. T E I L

ERGEBNISSE MIT DÜNNSCHICHT-TRENNSÄULEN IN DER GASCHROMATOGRAPHIE

A) Trennsäulen im allgemeinen

Die gaschromatische Trennsäule ist ein Rohr, in dem die stationäre Phase in einer fein verteilten Form dem strömenden Trägergas, das die zu analysierende gas- oder dampfförmige Probe enthält, angeboten wird.

In der Elutionstechnik wird die Probe als Pfropfen aufgegeben. Die vom Trägergas mitgeschleppten Probemoleküle verteilen sich zwischen der Gasphase und der stationären Phase. Da die verschiedenen Komponenten durch die stationäre Phase ungleich zurückgehalten werden, entsteht eine Trennung der Komponenten, die am Ende des Rohres vom angeschlossenen Detektor angezeigt werden. Als Detektor werden meistens Wärmeleitfähigkeitssellen (Probemengen: 100-1000 γ) oder Ionisationsdetektoren (Probemengen 0,1-10 γ) verwendet. Die Anzeige wird registriert, und so entsteht ein Chromatogramm, das die Banden der einzelnen Substanzen zeigt.

Die auf dem Chromatogramm festgehaltene Trennung ist das Ergebnis des Zusammenwirkens

- a) der Sorptionseigenschaften der stationären Phase,
- b) der Konstruktion der Trennsäule,
- c) der Betriebsbedingungen und
- d) der Apparatur.

1) Stationäre Phase

Die Sorptionseigenschaften der stationären Phase, nämlich die Linearität der Sorptionsisothermen, die absolute und relative Größe der Sorptionsenergie der zu trennenden Komponenten und ihre Temperaturbeständigkeit bestimmen in erster Linie, für welche Trennprobleme die Säule verwendet werden kann.

Man unterscheidet Gas-Festkörper-Chromatographie (GSC) und Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) je nachdem, ob die

wirksame stationäre Phase ein Adsorptionsmittel oder eine Flüssigkeit ist. Manchmal wird die Kombination eines aktiven Festkörpers und einer Flüssigkeit verwendet. Diese Technik wurde durch CREMER [34] als Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie (GAC) bezeichnet. Die Gas-Festkörper-Chromatographie ist die ältere Technik. CREMER [35,36] hat zum erstenmal damit Gase getrennt.

Vorteile: Die stationäre Phase ist nicht flüchtig und daher auch bei höheren Temperaturen verwendbar; der Massenaustausch spielt sich schnell an der Festkörperoberfläche ab.

Nachteile: Die Adsorptionsisothermen sind hauptsächlich wegen der Inhomogenität der Oberfläche nicht im üblichen Konzentrationsbereich linear, und die Krümmung führt zur Schwanzbildung; das Adsorbens kann bei höheren Temperaturen als Katalysator wirken; es ist meistens schwierig, Adsorptionsmittel mit reproduzierbaren Sorptionseigenschaften herzustellen.

Die Nichtlinearität der Adsorptionsisothermen hat die Verbreitung der GSG in der Elutionstechnik verhindert. Die Anwendung beschränkte sich im allgemeinen auf die Trennung solcher Substanzen, die weit unter der Betriebstemperatur siedeten.

In diesem Falle sind die Banden annähernd symmetrisch.

In letzter Zeit haben SCOTT [37,38] KISELJEV und SHCHERBAKOVA [39], WHITE und COWAN [40] bzw. PETROVA et al. [41] durch Modifikation der Festkörperoberfläche auch höhersiedende Substanzen mit GSG erfolgreich getrennt.

In der Elutionstechnik wird im allgemeinen heute die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie verwendet.

Vorteile: Die Trennflüssigkeit bildet eine reproduzierbare stationäre Phase; die Sorptionsisothermen sind in dem üblichen Temperatur⁴ und Konzentrationsbereich linear.

Nachteile: Die Flüchtigkeit der Trennflüssigkeit verhindert die Arbeit bei höheren Temperaturen; ein Träger ist erforderlich, der durch seine Aktivität stören kann; die Flüssigkeitsfilmdicke verzögert den Massenaustausch.

Die Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie hatte zuerst bei der Beseitigung der Schwanzbildung eine Bedeutung [42].

HALASZ und WEGNER [43,44] zeigten, daß durch die synergetische Wirkung einer Trennflüssigkeit und Aluminiumoxyd stationäre Phasen gewünschter Polarität und guter Trennleistung erreicht werden können.

2) Bauart

Nach der Bauart werden in erster Linie gepackte Säulen und Kapillarsäulen unterschieden.

a) Gepackte Säulen

Die gepackten Säulen bestehen aus einem Rohr, das mit einem gekörnten Material gefüllt ist. Das strömende Gas wird auf einen aus Zwischenräumen und Verbindungskanälen bestehenden Weg gezwungen. Die stationäre Phase kann jeweils vom gekörnten Material und von der Flüssigkeitsschicht an dessen Oberfläche allein oder von beiden gemeinsam gebildet werden.

Nach dem Rohrdurchmesser, der Beschaffenheit der Füllung und der Menge der stationären Phase pro Längeneinheit kann man die folgenden Typen unterscheiden:

Präparative Säulen. Rohrdurchmesser über 10 mm. Gefüllt mit imprägniertem Porenkörper. Wegen der großen Menge der stationären Phase pro Längeneinheit ist die Trennung von relativ großen Mengen (über 0,1 g) möglich. Die getrennten Substanzen werden aufgefangen [45].

Klassische gepackte Säulen. Rohrdurchmesser 4-8 mm. Die am meisten verwendete Trennsäule, gefüllt mit gekörntem Porenkörper, der mit 5-50 % Trennflüssigkeit imprägniert oder ein Adsorptionsmittel ist. Die hohe Belastbarkeit ermöglicht die Verwendung von Wärmeleitfähigkeitszellen als Detektor [23a].

Mikro-gepackte Säulen. Rohrdurchmesser 1-2 mm. Füllung wie oben. Vorzugsweise mit einem Ionisationsdetektor zu betreiben [47].

Gepackte Kapillare. Gepackte Säulen von kleinstem Durchmesser, wobei der Innendurchmesser des Rohres mit der Teilchengröße kommensurabel ist. Die Herstellung erfolgt durch Ziehen eines mit gekörntem Material gefüllten Rohres. Wegen der geringen Belastbarkeit vorzugsweise mit einem Ionisationsdetektor verwendbar [48].

Niedrigbeladene gepackte Säulen. Der poröse inaktive Träger ist mit einer geringen Menge (0,1-2 %) Trennflüssigkeit imprägniert. Nur für kleine Probemengen mit Ionisationsdetektor verwendbar [49].

Glasperlen-Säulen. Mit Glaskügelchen von kleinem Durchmesser (um 0,1 mm) gepackte Säule. Maximale Beladung 2-3 % Trennflüssigkeit. Meistens wird weniger Trennflüssigkeit (0,05-0,1 %) verwendet und die Säule an einem Ionisationsdetektor angeschlossen [27,32].

b) Kapillarsäulen

Bei den klassischen Kapillarsäulen strömt das Trägergas durch ein offenes Rohr, dessen Innenwand die stationäre Phase in Form eines dünnen Flüssigkeitsfilms trägt [15].

Der Innendurchmesser des Kapillarrohres beträgt normalerweise 0,1-0,5 mm. Die Kapillarsäulen sind auf die hochempfindlichen Ionisationsdetektoren angewiesen. Für Säulen mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm können Wärmeleitfähigkeitszellen genommen werden [46,51].

In letzter Zeit wurde berichtet, daß MOHNKE und SAFFERT [52] durch Ätzen der Innenwand von Glaskapillaren, PETITJEAN und LEFTAULT [53] durch Bildung einer Al_2O_3 -Schicht an der Innenwand von Aluminiumrohren Kapillarsäulen hergestellt haben. So fanden die Kapillarsäulen in diesen speziellen Fällen auch in der GSC Verwendung, indem die Innenoberfläche des Kapillarrohres chemisch in einen Porenkörper umgewandelt wurde.

Unter den verschiedenen Säulentypen haben die Glasperlsäulen und die klassischen Kapillarsäulen etwas Gemeinsames. Bei ihnen ist die stationäre Phase in Form eines dünnen Filmes an der Oberfläche eines kompakten Körpers verteilt. Bei allen anderen Trennsäulen wird die Trennflüssigkeit an der Oberfläche eines Porenkörpers verteilt, oder der Porenkörper selbst ist die stationäre Phase. Diese Säulen sind aus aerodynamischen Überlegungen hervorgegangen, weil in dem offenen Rohr bzw. durch die gleichmäßige und geordnete Packung ohne Poren günstige Strömungsverhältnisse herrschen.

c) Belastbarkeit

Aus der vorhergehenden Zusammenstellung geht hervor, daß die Bauart einer Trennsäule im allgemeinen ihre Belastbarkeit bestimmt.

Unter Belastbarkeit einer Trennsäule wird die maximale Probenmenge verstanden, bei der noch keine zusätzliche Bandenverbreiterung auftritt. Die Belastbarkeit der Trennsäule bestimmt die notwendige Empfindlichkeit des Detektors und die Konstruktion des Probeaufgabesystems.

Die Belastbarkeit hängt in erster Linie von der Menge der stationären Phase pro Längeneinheit der Trennsäule ab. Es gibt zwar eine Formel für die Berechnung der Belastbarkeit [23b,98], sie gilt aber nur für einen bestimmten Säulentyp und liefert nur Abschätzungen.

3) Einflußgrößen auf die Trenngüte

Das Ergebnis der gaschromatographischen Trennung wird im Chromatogramm festgehalten. Das Chromatogramm besteht aus Banden der einzelnen Substanzen in zeitlicher Reihenfolge, wie sie durch die Trennung der aufgegebenen Probe am Ende der Säule erscheinen. Die Banden können annähernd als GAUSS'sche Kurven betrachtet werden. Im folgenden werden die Trennsäulengrößen, die bei optimalen apparativen Bedingungen die Trennung bestimmen, betrachtet.

Die Güte der Auftrennung eines Substanzpaares wird durch die Trenngüte $(R)^{+}$ beschrieben:

$$R = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2}, \quad (1)$$

wobei sind

t_{R1} und t_{R2} = Durchbruchzeit der Komponenten [s],

w_1 und w_2 = Bandenbreite der Komponenten, ausgedrückt als der Basisabschnitt der Wendetangenten der Bande [s].

Die Indices 1,2.. entsprechen der Reihenfolge, in der die einzelnen Substanzen erscheinen. Wenn kein Index angegeben wird, bezieht sich die Größe auf die zweiten Komponenten des Substanzpaares.

Wenn die Banden nicht weit voneinander liegen, d.h. $t_{R1} \approx t_{R2}$ kann die Trenngüte entsprechend den Überlegungen von GOLAY [93] und PURNELL [56] in folgender Form ausgedrückt werden:

$$R = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k'}{1 + k'} \cdot \frac{t_R}{w}. \quad (2)$$

Es sind

$\alpha = k_2/k_1$ [-] = Selektivität der stationären Phase,

$k = \frac{(\text{Gramm sorbierte Substanz})/(\text{ml stationäre Phase})}{(\text{Gramm Substanz})/(\text{ml Gasphase})}$ [-] = Verteilungskoeffizient,

$k' = k \cdot V_L/V_G$ [-] = Kapazitätsverhältnis der Trennsäule für eine Komponente,

V_L = Volumen der stationären Phase in der Trennsäule [ml],

V_G = Gasraumvolumen der Trennsäule [ml].

Das Verhältnis t_R/w ist der Kehrwert der relativen Bandenbreite bezogen auf die Durchbruchzeit. Die Trenngüte ist bei $R = 1$ etwa 98%-ig und bei $R = 1,5$ kann sie praktisch als komplett betrachtet werden. Wenn der Einfluß des Kapazitätsverhältnisses in die Retentionszeit einbezogen wird kann

⁺) Die Trenngüte entspricht der "peak resolution" (Pikauflösung) in der angelsächsischen Literatur [55], wo sie als Maß für die Auftrennung zweier Banden eingeführt wurde.

die Trenngüte auch in folgender Form geschrieben werden

$$R = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{t'_R}{w}, \quad (3)$$

wobei die wahre Retentionszeit (t'_R) eingesetzt wird.

Die wahre Retentionszeit unterscheidet sich in einem vom Kapazitätsverhältnis abhängigen Faktor von der Durchbruchzeit:

$$t'_R = t_R - t_0 = \frac{k'}{1+k'} \cdot t_R, \quad (4)$$

Die Analysenzeit, in der die verlangte Trenngüte erreicht wird, ist eine für die Praxis wichtige Trennsäuleneigenschaft. Aus Gl.2 läßt sich bei einer gegebenen Trenngüte (R) die für die Trennung eines Substanzpaares erforderliche Zeit als Durchbruchzeit der zweiten Komponenten (t_R) ausdrücken:

$$t_R = R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \cdot \frac{(1+k')^3}{(k')^2} \cdot \left(\frac{w}{t_R} \right)^2 \cdot \frac{L}{\bar{u}}, \quad (5)$$

wobei sind

L = Säulenlänge [cm] und

$\bar{u}$ = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit [cm/s].

Die Säulenlänge und die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit sind bei gegebenem Druckabfall und gegebener Permeabilität [76a] der Säule voneinander nicht unabhängig:

$$L = \frac{K}{\bar{u}} \cdot \frac{j(p_1^2 - p_0^2)}{2 \eta p_0}. \quad (6)$$

Es bedeuten

K = Permeabilität [cm²],

p_1 = Eingangsdruck [dyn/cm²],

p_0 = Ausgangsdruck [dyn/cm²],

η = Viskosität [Poise],

$j = \frac{3 [(p_1/p_0)^2 - 1]}{2 [(p_1/p_0)^3 - 1]} =$ MARTINScher Druckkorrekturfaktor [-].

+) Die Größe $w = 2 \frac{t'_R}{t_R}$ wurde von HALASZ und SCHREYER [60] für die Charakterisierung einer Trennsäule eingeführt und als Trennwert bezeichnet.

Wegen ihrer Auswirkung auf die relative Bandenbreite kann die lineare Strömungsgeschwindigkeit sinnvoll nur innerhalb gegebener Grenzen gewählt werden. Der Druckabfall in der Trennsäule ist aus apparativen Gründen begrenzt. Unter diesen Umständen wird die zur verlangten Trenngüte erforderliche Säulenlänge durch die Permeabilität bestimmt.

Von einer Trennsäule wird verlangt, eine bestimmte Trenngüte - für das am schwierigsten zu trennende Substanzpaar der Probe - in möglichst kurzer Zeit zu erreichen. Nach der vorhergehenden Betrachtung sind bei dem Bau von gaschromatographischen Trennsäulen durch die Auswahl der stationären Phase und durch die Konstruktion der Trennsäule die folgenden Größen aufeinander abzustimmen:

- a) Selektivität der stationären Phase,
- b) Kapazitätsverhältnis der Trennsäule,
- c) relative Bandenbreite bestimmende Faktoren und
- d) Permeabilität.

a) Selektivität

Die Selektivität einer stationären Phase für das zu trennende Substanzpaar ist von der Konstruktion der Trennsäule unabhängig. Sie hängt praktisch nur von der Temperatur ab. Die Selektivität verschiedener stationärer Phasen weisen große Unterschiede auf. Die Selektivität der stationären Phase wurde als das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten angegeben: $\alpha = k_2/k_1$. Für die Verteilungskoeffizienten können die Netto-Retentionsvolumina oder die Kapazitätsverhältnisse eingesetzt werden:

$$\alpha = \frac{V_{N2}}{V_{N1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (7)$$

Das Netto-Retentionsvolumen ist definiert:

$$V_N = (t_R - t_0) \cdot F_c \cdot j \quad (8)$$

wobei sind

t_R = Durchbruchzeit der Substanz [min],

t_0 = Durchbruchzeit des Inertgases [min],

F_c = Volumenströmungsgeschwindigkeit des Trägergases [cm^3/min]
 j = MARTINScher Druckkorrekturfaktor [-].

Die Selektivität ist definitionsgemäß immer größer als eins. In der Praxis werden für die Charakterisierung der stationären Phase die auf eine Substanz bezogenen relativen Retentionswerte angegeben, aus denen die Selektivität für das gegebene Trennproblem ermittelt werden kann. In der gaschromatischen Literatur [2] wurde das Wort "Selektivität" für eine allgemeinere Charakterisierung (als Ausdruck für ihre "Polarität") der stationären Phase bereits verwendet. Hier bezieht sich die Selektivität der Trennsäule nur auf das zu trennende Substanzpaar.

b) Relative Bandenbreite

Die relative Bandenbreite bezogen auf die Durchbruchzeit ist ein Maß dafür, wie groß die Verbreiterung der Substanzbande in der Längeneinheit der Trennsäule ist. Die Verbreiterung ist auf die Strömungs- und Diffusionsverhältnisse in der Trennsäule zurückzuführen. Diese werden durch die Konstruktion der Säule und durch sämtliche Betriebsbedingungen bestimmt. Es hat sich in der gaschromatographischen Literatur auf Grund der Bodentheorie eingebürgert, die relative Bandenbreite bezogen auf die Durchbruchzeit (w/t_R) durch die theoretische Bodenzahl (n) auszudrücken:

$$n = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad (9)$$

Die relative Bandenbreite steht also mit der Bodenzahl in folgender Beziehung:

$$\frac{w}{t_R} = \sqrt{\frac{4}{n}} \quad (10)$$

Für die Beurteilung einer Trennsäule wird oft das "theoretisch - von der Säulenlänge unabhängige "Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens" (HETP) verwendet:

$$\text{HETP} = h = \frac{L}{n} \quad (11)$$

Die allgemeine Verwendung der theoretischen Bodenzahl bzw. der HETP-s ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß es gelungen ist, die in einer Trennsäule zur Bandenverbreiterung führenden Faktoren mit dem HETP und der linearen Strömungsgeschwindigkeit in Beziehung zu stellen. Dadurch wurden der Einfluß der Säulenkonstruktion und Betriebsbedingungen auf die relative Bandenbreite beschrieben. VAN DEEMTER, ZUIDERWEG und KLINKENBERG [58] leiteten eine Gleichung für die Abhängigkeit der HETP von der linearen Strömungsgeschwindigkeit bei gepackten Säulen ab, die nach KEULEMANS [23c] in vereinfachter Form ausgedrückt wird:

$$h = A + B/\bar{u} + C \cdot \bar{u} \quad (12)$$

Das erste von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Glied (Streudiffusionsglied) wächst mit dem Teilchendurchmesser und mit der Unregelmäßigkeit der Packung; das zweite Glied ist ein Beitrag der longitudinalen Diffusion und das dritte Glied hängt von der Massentransportgeschwindigkeit ab. Für ein offenes Rohr leitete GOLAY [59] eine HETP-Gleichung ab, die als eine Variation der VAN DEEMTER-Gleichung betrachtet und in folgender Form ausgedrückt werden kann:

$$h = \frac{2 D_g}{\bar{u}} + \frac{2 k'}{3(1+k')^2} \cdot \frac{d_1^2}{D_1} \cdot \bar{u} + \frac{1+6 k'+11(k')^2}{24(1+k')^2} \cdot \frac{r^2}{D_g} \cdot \bar{u} \quad (13)$$

Es bedeuten

r = mittlerer Radius des Rohres [cm],

D_1 = Diffusionskoeffizient in der Trennflüssigkeit [cm^2/s],

d_1 = mittlere Filmdicke der Trennflüssigkeit [cm],

D_g = Diffusionskoeffizient in der Gasphase [cm^2/s],

aus Gl.13 sind alle Größen ersichtlich, die die relative Bandenbreite bestimmen.

Die wichtigsten Faktoren, die die relative Bandenbreite (theoretische Bodenzahl bzw. HETP) bei einer Trennsäule bestimmen, wurden in der Gaschromatographie eingehend unter-

sucht. Unter optimalen Bedingungen können mit allen Trennsäulentypen HETP-Werte von $2-3 \times 10^{-2}$ cm erreicht werden. Für die Konstruktion einer Trennsäule spielen der mittlere Diffusionsweg der Substanzmoleküle in der flüssigen Phase (Feinverteilung der Trennflüssigkeit, d.h. die mittlere Fließdicke) und der mittlere Diffusionsweg der Substanzmoleküle in der Gasphase (Rohr- und Teilchendurchmesser, Beschaffenheit des Porenkörpers) die wichtigste Rolle. Die lineare Strömungsgeschwindigkeit - bestimmt durch die Betriebsbedingungen - hat einen bedeutenden Einfluß auf die relative Bandenbreite.

Die durch graphisches Auftragen der HETP gegen $\bar{u}$ erhaltenen Kurven (Hyperbeln) werden oft für die Charakterisierung einer Trennsäule verwendet.

Ein weiterer Grund war für die Verbreitung der theoretischen Bodenzahl, daß die Trennsäulen in der Anfangszeit der Gaschromatographie hohe Kapazitätsverhältnisse hatten (k'). In diesem Fall konnte die theoretische Bodenzahl - in grober Näherung - als eine für die Trenngüte charakteristische Größe betrachtet werden, weil der vom Kapazitätsverhältnis abhängige Faktor in Gl.2 zu vernachlässigen war. Daher kommt, daß die theoretische Bodenzahl im allgemeinen als Trennschärfe (column performance) bezeichnet wird.

Die relative Bandenbreite bezogen auf die Durchbruchzeit bzw. die theoretische Bodenzahl ist nur einer der Faktoren (vergl. Gl.2), die die Trenngüte bestimmen. Als Trennsäulen eingeführt wurden, bei denen das Kapazitätsverhältnis klein ist und dadurch bedeutenden Einfluß auf die Trenngüte hat, wurde die Bezeichnung "Trennschärfe" oft irreführend.

Die effektive Bodenzahl, eingeführt durch HALÁSZ und SCHREYER [60,61] sowie DESTY [62] ist geeignet, die Trenngüte von Säulen unterschiedlicher Kapazitätsverhältnisse zu vergleichen. Die effektive Bodenzahl (N) ist aus der theoretischen Bodenzahl durch Einbeziehung des Einflusses des Kapazitätsverhältnisses auf die Trenngüte (Gl.2) abgeleitet und lautet

$$N = n \left(\frac{k'}{1+k'} \right)^2 . \quad (14)$$

Die effektive Bodenzahl steht mit der auf die wahre Retentionszeit bezogenen relativen Bandenbreite in folgender Beziehung:

$$\frac{w}{t_R'} = \frac{4}{\sqrt{N}} . \quad (15)$$

Mit der effektiven Bodenzahl kann man das Höhenäquivalent eines effektiven Bodens (HEETP) definieren:

$$\text{HEETP} = H = \frac{L}{N} = h \left(\frac{1+k'}{k'} \right)^2 . \quad (16)$$

Die Trenngüte von Säulen gleicher Selektivität der stationären Phase kann durch N bzw. H exakt verglichen werden. Deshalb sind sie geeignet, die optimale Betriebstemperatur einer Säule zu bestimmen, wenn sich die Selektivität der Säule mit der Temperatur nicht oder nur wenig ändert, wie es in der Praxis oft der Fall ist. Beim Auftragen der effektiven Bodenzahl gegen die Temperatur gibt es ein Maximum [60,61]. Es entspricht der optimalen Betriebstemperatur.

c) Kapazitätsverhältnis und Phasenverhältnis

Das Kapazitätsverhältnis ist nach seiner Definition

$k' = k \cdot V_L/V_G$. Es hängt durch den Verteilungskoeffizienten (k) von der stationären Phase bzw. von der Temperatur und durch das Verhältnis des Volumens der stationären Phase (V_L) zum Gasvolumen (V_G) von der Konstruktion der Trennsäule ab.

Bei gegebenem Verteilungskoeffizienten wird das Kapazitätsverhältnis der Trennsäulen durch V_L/V_G bestimmt, dessen Kehrwert [66] als Phasenverhältnis (a) bezeichnet wird.

Das Phasenverhältnis ist das Verhältnis des Gasraumvolumens zum Volumen der stationären Phase: $a = V_G/V_L$. Das Kapazitätsverhältnis kann also ausgedrückt werden: $k' = k/a$.

Weiterhin kann das Kapazitätsverhältnis als das Verhältnis des Netto-Retentionsvolumens zum Gasraumvolumen ausgedrückt werden: $k' = V_N/V_G$. Wenn das Totvolumen des Probeaufgabesystems und des Detektors in bezug auf das Gasraumvolumen der Trennsäule vernachlässigbar klein ist, kann k' aus dem Chromatogramm direkt ermittelt werden:

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad . \quad (17)$$

In Tabelle II sind die Phasenverhältnis-Werte und die für zwei Verteilungskoeffizienten berechneten Kapazitätsverhältnisse für verschiedene Trennsäulentypen angegeben. Wie die letzten beiden Spalten zeigen, weisen die Kapazitätsverhältnisse (k') bei den verschiedenen Trennsäulen auch beim gleichen Verteilungskoeffizient große Unterschiede auf. Sie sind auf die großen Unterschiede der Phasenverhältnisse (α), die von der Konstruktion der Säulen herrühren, zurückzuführen.

Tabelle II. Phasen- und Kapazitätsverhältnisse einiger Trennsäulen

Art der Trennsäule	Packung oder Durchmesser mm	Gew.-% Flüss. oder Film- dicke	a	Literatur	k' bei	
					k=50	k=1000
klass.gepackte	Chromosorb 0,15-0,17	16%	7	[63]	7,1	143
niedr.beladene	" "	1%	205	[63]	0,24	4,9
Glasperlen	Glasperlen 0,15-0,17	0,05	417	[63]	0,12	2,4
klass.Kapillare	d = 0,1mm	0,1 μ	250	+)	0,20	4,0
"	" d = 0,25mm	0,1 μ	600	+)	0,08	1,67
"	" d = 0,5mm	0,5 μ	250	+)	0,20	4,0
"	" d = 0,5mm	0,1 μ	1250	+)	0,04	0,8

+) berechnet

Das optimale Kapazitätsverhältnis ist nach GOLAY [93] $k'= 3,1$ nach PURNELL und QUINN [57] $k'= 1-2$ und nach AYERS, LOYD und DeFORD [50] $k'= 2-3$.

Wenn die Veränderung der Dichte der Trennflüssigkeit mit der Temperatur klein ist oder ein Adsorptionsmittel verwendet wird, kann das Phasenverhältnis der Säule bei verschiedenen Temperaturen als konstant betrachtet werden. Dann kann das Kapazitätsverhältnis auch über die Veränderung der Sorptions-eigenschaften der stationären Phase Auskunft geben und kann z.B. zur Berechnung von Sorptionswärmen hinzugezogen werden.

Aus Gl.2 kann man die maximale relative Bandenbreite, bei der die gewünschte Trenngüte erreicht werden kann, ausdrücken. Eine Auflösung von 1,5 - praktisch völlige Trennung - vorausgesetzt, ist die maximale relative Bandenbreite bezogen auf die Durchbruchzeit:

$$\left(\frac{w}{t_R} \right)_{\max} = 0,666 \cdot \frac{\alpha-1}{\alpha} \cdot \frac{k'}{1+k'} \quad (18)$$

Sie wird neben der Selektivität auch durch das Kapazitätsverhältnis bestimmt. Je kleiner k' ist, desto kleiner darf die relative Bandenbreite sein, um die gewünschte Trenngüte zu erreichen.

In der Praxis wird die relative Bandenbreite durch die theoretische Bodenzahl ausgedrückt. PURNELL [56] hat die zur völligen Trennung notwendige theoretische Bodenzahl (n_{sol1}) angegeben, die ein anderer Ausdruck für die maximale relative Bandenbreite ist und häufig für die Charakterisierung einer Trennsäule bei einem gegebenem Trennproblem verwendet wird. Die zur völligen Trennung ($R=1,5$) erforderliche theoretische Bodenzahl (vergl.Gl.9 und 18) wird ausgedrückt:

$$n_{\text{sol1}} = 36 \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \cdot \left(\frac{1+k'}{k'} \right)^2, \quad \text{oder} \quad (19)$$

$$n_{\text{sol1}} = 36 \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \cdot \left(\frac{a+k}{k} \right)^2.$$

Abb.6 zeigt den Einfluß des Verteilungskoeffizienten und des Phasenverhältnisses auf die erforderliche theoretische Bodenzahl. Die Berechnung erfolgte nach Gl.19, wobei die Selektivität als konstant angenommen wurde ($\alpha = 1,111$).

Der Ablauf der Kurven zeigt, daß sich die notwendige Bodenzahl bei kleinen Phasenverhältnissen nur wenig mit dem Verteilungskoeffizient ändert. Bei Trennsäulen mit großem Phasenverhältnis (vergl.Tab.II) ist der Einfluß des

Verteilungskoeffizienten groß und die notwendigen Bodenzahlen liegen erheblich höher. Es empfiehlt sich also, bei der Konstruktion von Trennsäulen das Phasenverhältnis möglichst klein zu wählen.

Tabelle III. Permeabilität verschiedener Trennsäulen ohne Imprägnierung

Trennsäule	Teilchen- bzw. Rohrdurch- messer [mm]	Permea- bilität K $\text{cm}^2 \times 10^{-7}$	Litera- tur
Aluminiumoxyd	0,10-0,15	1,0	[44] ++)
Chromosorb R silanisiert	0,15-0,177	1,96	[63]
Sterchamol	0,15-0,177	2,7	[23d]
Chromosorb R silanisiert	0,35-0,42	9,54	[63]
Chromosorb R silanisiert	0,50-0,59	21,4	[63]
Glasperlen	0,15-0,177	4,95	+))
gepackte Kapillare Aluminiumoxyd	0,10-0,15	10	[64]
Kapillarrohr	0,10	31	++)
Kapillarrohr	0,25	125	++)
Kapillarrohr	0,50	780	++)

+) gemessen, ++) berechnet

NOTWENDIGE BODENZAHL

BEI $\alpha = 1,111$

$R = 1,5$

$$\alpha = \frac{V_g}{V_L}$$

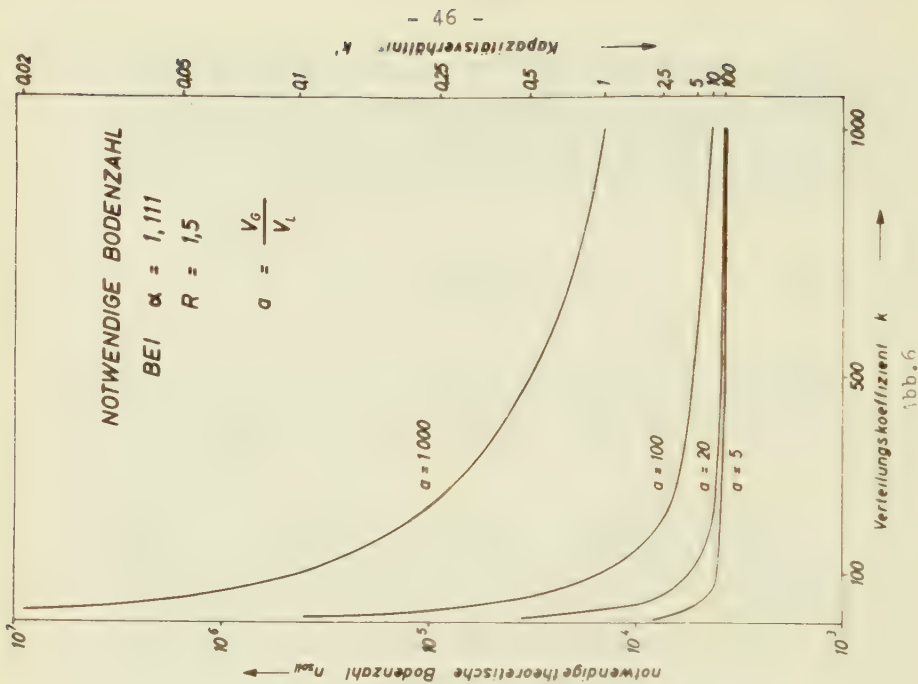


Abb. 6

d) Permeabilität

KEULEMANS [23d] hat für die Charakterisierung einer gaschromatographischen Trennsäule die Permeabilität (K) eingeführt. Die Permeabilität wird durch die Konstruktion bestimmt und ist von der stationären Phase und den Betriebsbedingungen unabhängig. Nach Gl.6 kann die Permeabilität folgenderweise berechnet werden:

$$K = 2 \eta L \frac{p_o}{p_i^2 - p_o^2} \cdot \frac{\bar{u}}{j} \quad (20)$$

Tabelle III enthält die Permeabilitätswerte von verschiedenen Trennsäulentypen. Die Permeabilität der gepackten Säulen nimmt mit der Teilchengröße zu. Die Permeabilität der Glasperlen ist etwa doppelt so groß wie die der klassischen gepackten Säulen bei gleicher Teilchengröße. Unter den gepackten Säulen haben die gepackten Kapillare eine bemerkenswert hohe Permeabilität. Die Permeabilität der Kapillarsäulen liegt um Größenordnungen höher als die der gepackten Säulen.

Die Permeabilität von glattwandigen dünnen Rohren läßt sich aus dem Innendurchmesser des Rohres berechnen. Die HAGEN-POISSEUILLEsche Gasströmungsgleichung für lange Kapillare, die KAISER und STRUPPE [26a] geprüft haben, kann etwas umgeformt so aufgeschrieben werden:

$$\bar{u} = \frac{d^2(p_i^2 - p_o^2) j}{64 \eta L p_o} \quad (21)$$

wo d den Innendurchmesser des Kapillarrohres bedeutet. Der Vergleich von Gl.20 und Gl.21 ergibt, daß

$$K = \frac{d^2}{32} \quad (22)$$

Die Permeabilität der Kapillarsäulen hängt also nur vom Innendurchmesser des Rohres ab. Bei den gepackten Säulen ist sie außer von der Teilchengröße noch von der Porosität und der Teilchenform abhängig [65].

Am einfachsten läßt sich der Zusammenhang durch die KOZENY-CARMANsche Gleichung [85] ausdrücken:

$$K = \frac{d_p^2}{180} \cdot \frac{\epsilon^3}{1 - \epsilon^2} \quad (23)$$

wobei d_p = effektiver Teilchendurchmesser und

ϵ = Verhältnis des bewegten Gasvolumens zum Gesamtvolumen der Trennsäule sind.

B) Stationäre Phasen in der Dünnschicht-Technik

Die Dünnschicht-Technik ermöglicht in der Gaschromatographie neue stationäre Phasen einzusetzen. Im folgenden werden die - größtenteils zum erstenmal - verwendeten stationären Phasen für die GSC und GLC betrachtet. Anschließend werden die Erfahrungen in der GLC erörtert. Den Untersuchungen lag kein bestimmtes analytisches Problem zugrunde. Als Proben wurden Substanzgemische, die verschiedenen Stoffklassen zugehörten, verwendet. Dadurch konnte das Verhalten der einzelnen stationären Phasen den verschiedenen Verbindungstypen gegenüber geprüft werden.

Die Messungen wurden teils mit Dünnschicht-Kapillarsäulen, teils mit gepackten Dünnschicht-Säulen, die an einem Flammenionisationsdetektor angeschlossen waren, durchgeführt. Die Berechnung der linearen Strömungsgeschwindigkeiten und der Retentionswerte erfolgte mit der Annahme, daß sich Methan unter den Betriebsbedingungen als ein Inertgas verhält. Die Herstellung der einzelnen Trennsäulen findet man im III. Teil. Bei den Analysendaten wird auf das Symbolverzeichnis verwiesen.

1) Gas-Festkörper-Chromatographie

a) Graphitierter Ruß

Die Ruße bestehen aus annähernd kugelförmigen Kohlenstoffteilchen vom Durchmesser 0,01-1 μ . Die Graphitierung des Rußes erfolgt bei 3000°C im Vakuum oder in einer inerten

oder reduzierenden Gasatmosphäre. Unter diesen Bedingungen findet unter Beibehaltung des Teilchendurchmessers eine Umkristallisation statt. Es schließen sich die Poren, und es entsteht eine sehr glatte und homogene Oberfläche, die praktisch aus ein und derselben Grundfläche der Graphitkristalle gebildet wird [39,67].

KISELJEV und SHCHERBAKOVA [39] wiesen schon darauf hin, daß graphitierter Ruß wegen seiner großen homogenen Oberfläche für die Gaschromatographie eine ideale stationäre Phase wäre. PETROVA et. al. [41] trugen graphitierten Ruß in die Poren von desaktiviertem Silicagel ein, um seine Adsorptionseigenschaften zu untersuchen. Sie haben diesen Körper als stationäre Phase verwendet und erzielten daran Trennungen. Die folgenden, aus der Literatur bekannten Eigenschaften des graphitierten Rußes können bei seiner Verwendung als stationäre Phase genutzt werden:

(1) Große Temperaturbeständigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit.

(2) Große, porenfreie Oberfläche. Die spezifische Oberfläche von graphitiertem Ruß kann $100 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichen [67].

(3) Homogene Oberfläche, d.h. die Sorptionseigenschaften sind der Oberfläche proportional, die durch Teilchengröße bestimmt wird.

KISELJEV und SHCHERBAKOVA [39] demonstrierten an absoluten Adsorptionsisothermen von Stickstoff und Benzol, die an graphitierten Rußproben verschiedenster Herkunft bestimmt wurden, daß ihre Oberfläche gleich beschaffen ist und sich nur in der Größe unterscheidet. CLAUSS, BOEHM und HOFMANN [67]

untersuchten die katalytische Wirkung von Rußen bei der Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen. Sie war bei den graphitierten Rußen verschiedener Herkunft der Oberfläche proportional.

(4) Apolare Oberfläche. Der Graphit gehört mit dem Diamant, kristallinen Paraffinen und vielleicht Schwefel zu den Festkörpern, die eine apolare Oberfläche besitzen [1a].

(5) Kleine Teilchengröße, die für die Herstellung von stabilen Suspensionen und einer festen Schicht günstig ist.

Es wurden Trennsäulen mit mehreren graphitierten Rußsorten hergestellt. Die meisten Versuche wurden mit Ruß CK 3 graph.⁺⁾ durchgeführt. Tabelle IV zeigt die Analysendaten zweier Ruße, graphitiert und ungraphitiert, aus der Literatur [67].

Tabelle IV. Analytische Daten zweier Ruße

R U S S	spez.Oberfl. m ² /g	Kataly- tische Leist. mmol HBr pro h u. g C	A n a l y s e					Asche
	Elek- tron- mikr.		BET	C	H	S	O (Rest)	
CK 3	97,1	92,3	4,53	95,8	0,85	-	3,15	0,2
CK 3 graph.	69,8	72,8	0,485	-	-	-	-	-
Thermax	6,50	7,63	0,0439	99,56	0,30	0,03	-	0,18
Thermax graph.	6,45	6,39	0,0460	-	-	-	-	-

Es wurden mit Ruß CK 3 und mit Thermax graph. in gleicher Weise Glasperlen beschichtet und Trennsäulen hergestellt. Es wurde versucht, mit den Trennsäulen Alkohole zu trennen (Abb.7 und 8). Der Unterschied in der Trennwirksamkeit wie in der katalytischen Leistung scheint auf den Unterschied in der Größe der zur Verfügung stehenden Rußoberfläche zurückzuführen zu sein (vergl. Tab.IV). Abb.7 zeigt, daß die Alkohole an Thermax graph. kaum getrennt werden. An Ruß CK 3 graph. dagegen, der etwa die 12-fache spezifische Oberfläche hat, sind die Alkohole viel besser getrennt (Abb.8).

⁺⁾ Die graphitierten Ruße werden im folgenden mit dem Zusatz "graph." bezeichnet.

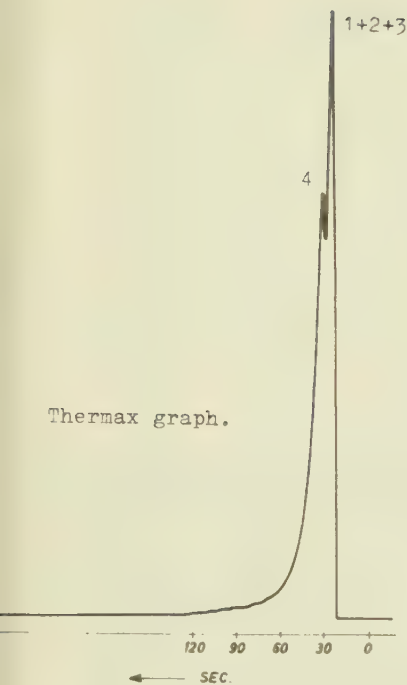


Abb.7

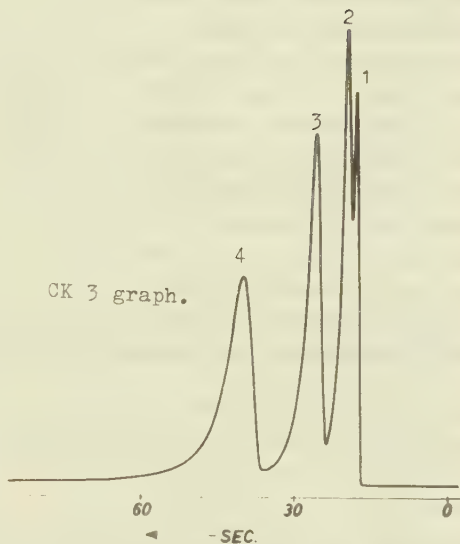


Abb.8

Einfluß der spezifischen Oberfläche des graphitierten Rußes
auf die Trennung von Alkoholen

Trennsäule GA
Füllung:GPVII (ϕ :0,15-0,177
mm Ruß Thermax graph.)
T:100°C, Δp :1,0Atm,
Fc:10ml/min (20°C),
Probe:0,4 μ l, By-pass:1:160.

Trennsäule GB
Füllung:GPVIII (ϕ :0,15-0,177
mm Ruß CK 3 graph.)
T:130°C, Δp :2,2Atm,
Fc:20ml/min (20°C),
Probe:0,4 μ l, By-pass:1:120.

In beiden Fällen: L:2m, d_N :2mm; FID; TG:N₂.

Reihenfolge: (1) Methanol, (2) Äthanol, (3) n-Propanol,
(4) n-Butanol.

Trennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Die unpolare Graphitoberfläche ist für die Trennung von niedrigsiedenden gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen wenig geeignet. Abb.9 zeigt, daß mit einer gepackten Dünnschicht-Säule Äthan und Äthylen bzw. Propan und Propylen nicht getrennt werden können. Es gelang auch in den beschichteten Kapillarsäulen (L:30m) nicht, an graphitiertem Ruß diese Trennaufgabe zu lösen.

Die Vorversuche mit Dünnschicht-Kapillarsäulen, bei denen die Schicht neben graph. Ruß etliche Prozent Aluminiumoxyd enthält, zeigen, daß durch Zugabe vom polaren Adsorbens diese Trennaufgabe auch mit graph. Ruß gelöst werden kann.

Für die Trennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen erwies sich graphitierter Ruß als geeignet. Seine Temperaturbeständigkeit ermöglicht die Analysen bei höheren Temperaturen durchzuführen. Die hohe Temperatur ist meistens Voraussetzung für symmetrische Elutionsbanden.

Abb.10 zeigt die Trennung der zur Verfügung stehenden aliphatischen Heptanisomeren.



Abb.9

Trennung von niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen an graphitiertem Ruß

Trennsäule GC
L:2m, d_N :2mm, Füllung GP III,
($\varnothing$:0,12-0,15mm, Ruß CK 4 graph.)
TG:H₂, Δp :1,2Atm, F_c :25ml/min
(20°C), T:20°C,
Probe:0,05 ml, By-Pass:1:160,
FID, VA:10⁻⁸A.
Reihenfolge: (1) Methan, (2) Äthan
und Äthylen, (3) Propan und Propylen,
(4) i-Butan, (5) n-Butan

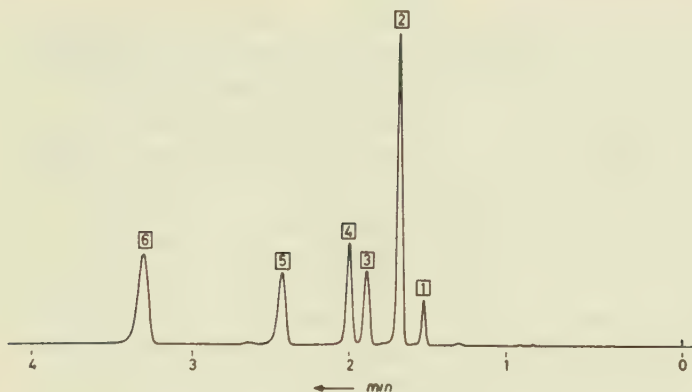


Abb.10

Trennung einiger aliphatischer Heptanisomerer an Ruß graph.

Trennsäule KL L:15m, d_N :0,25mm, b:3,4mg Ruß CK 3 graph. pro Meter.

TG:H₂, Δp :3,5 Atm, F_C :3,2ml/min (20°C), T:175°C, Probe:0,2 μ l,

By-pass:1:1070, VA:7,2 10^{-10} A.

Reihenfolge: (1) 2,3,3-Trimethylbutan, (2) 3,3-Dimethylpentan, (3) 2,4-Dimethylpentan, (4) 2,3-Dimethylpentan, (5) 3-Methylhexan, (6) n-Heptan.

Tabelle V. Relative Retentionswerte einiger Heptanisomerer auf n-Heptan bezogen.

Temperatur °C	Kp. °C	STATIONÄRE PHASE					
		I	II	III	IV	V	VI
-	-	25	25	150	175	175	200
2,4-Dimethylpentan	80,5	0,46	0,55	0,497	0,583	0,583	0,670
2,2,3-Trimethylbut	80,9	0,49	0,69	0,379	0,475	0,476	0,522
3,3-Dimethylpentan	86,1	0,61	0,84	0,423	0,516	0,510	0,615
2,3-Dimethylpentan	89,8	0,70	0,85	0,533	0,612	0,607	0,694
3-Methylhexan	91,8	0,77	0,90	0,684	0,740	0,740	0,830
n-Heptan	98,4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Die stationären Phasen sind: (I) Squalan [68], (II) 8,8'-Oxydipropionitril [68], (III), (IV) und (VI) Ruß CK 3 graph. in Trennsäule KE, (V) Ruß CK 3 graph. in Trennsäule KL.

In Tabelle V sind die relativen Retentionswerte der geprüften aliphatischen Heptanisomeren bezogen auf n-Heptan, aufgeführt. Die an graphitisiertem Ruß bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte werden mit den Werten, die an einer unpolaren (Squalan) und polaren (β,β'-Oxydipropionitril) Trennflüssigkeit gemessen wurden, verglichen. Die einzelnen Isomeren werden an Squalan und an β,β'-Oxydipropionitril nach dem Siedepunkt getrennt. Es gilt auch an graphitisiertem Ruß bis auf das 2,2,3-Trimethylbutan, das trotz seines höheren Siedepunktes weniger zurückgehalten wird, als 2,4-Dimethylpentan. Die Anomalie entspricht der Annahme, daß sich diese Moleküle bei der Adsorption mit ihrer Längsachse zur Oberfläche orientieren [41]. Da die Längsachse der 2,2,3-Trimethylbutanmoleküle kürzer ist, wird diese Verbindung weniger zurückgehalten. Die gute Übereinstimmung (Tab.V; Spalte V und VI) der in zwei verschiedenen Trennsäulen erhaltenen Werte zeigt entsprechend den mit anderen Substanzen gewonnenen Erfahrungen, daß die Oberfläche des graph. Rußes bei der Beschichtung reproduzierbar ist.

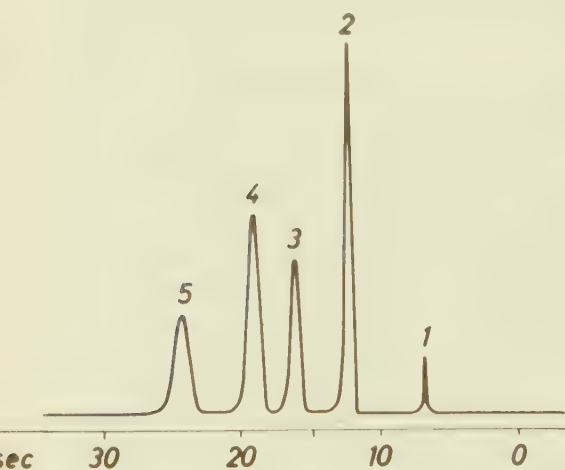


Abb.11

Trennung von einigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen an graph.Ruß

Trennsäule KT, L:8m, d: 0,5mm, b:22,6mg Ruß CK3^N graph. pro Meter; TG:H₂, p:4,0Atm, Fc:13ml/min(25°C), T:200°C. Probe:0,1 µl, By-Pass:1:600, FID. Reihenfolge: (1)Methan, (2)Cyclohexan, (3)2,2-Dimethylbutan, (4)2-Methylpentan, (5)n-Hexan.

Auch für die Trennung von hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen kann graphitierter Ruß als stationäre Phase verwendet werden,

wie es in Abb.12 gezeigt wird. Das Chromatogramm wurde mit einer gepackten Dünnschicht-Säule erhalten.

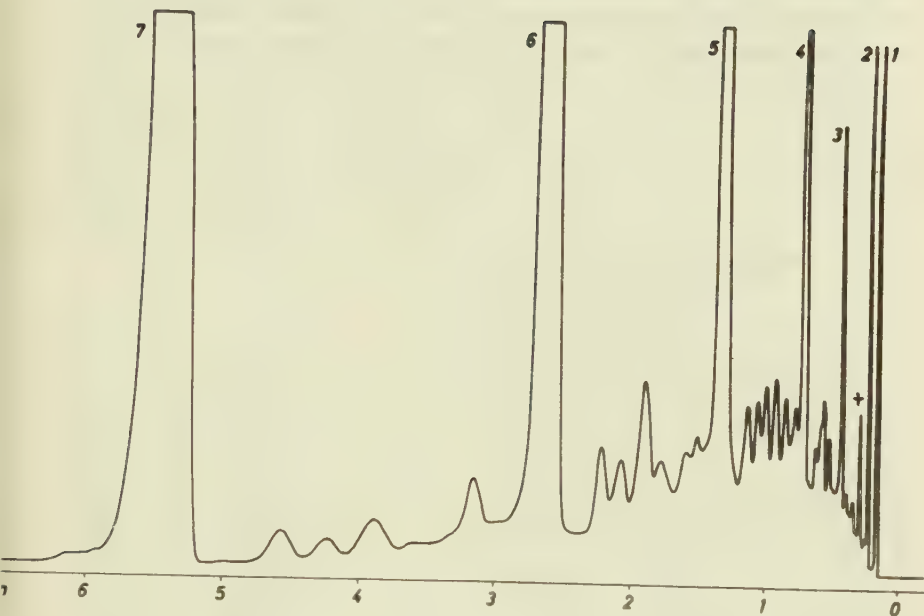


Abb.12

Trennung von hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen an graphitiertem RuB

Trennsäule GC, L:2m, d_N :2mm, Füllung:GP III (ϕ :0,12-0,15mm, RuB CK 4 graph.)

TG: N_2 , Δp :2Atm, Fc:25ml (24°C), T:240°C; Probe:0,1 μ l, By-Pass: 1:200, FID.

Reihenfolge: (1) Methan, (2) n-Heptan, (+) n-Octan, (3) n-Nonan, (4) n-Decan, (5) n-Undecan, (6) n-Dodecan, (7) n-Tridecan.

Die mit graph. RuB beschichteten Kapillarsäulen haben sich zur Analyse von Gemischen aliphatischer Kohlenwasserstoffe weiten Siedebereiches bewährt. Abb.13 stellt die Trennungen von C_1 - C_7 -Kohlenwasserstoffen dar. Da die Selektivität des graph. RuB für das Substanzpaar n-Heptan-Toluol schlecht ist, wurde der 30 m Dünnschichtkapillarsäule eine 1 m lange mit Al_2O_3 gepackte Kapillare vorgeschaltet. An der stark polaren Al_2O_3 -

Oberfläche werden die Aromaten (Toluol) stärker zurückgehalten als die gesättigten Kohlenwasserstoffe. So wurde die Trennung ohne wesentliche Verlängerung der Säule, die zwar durch die günstige Permeabilität auch möglich gewesen wäre, erreicht.

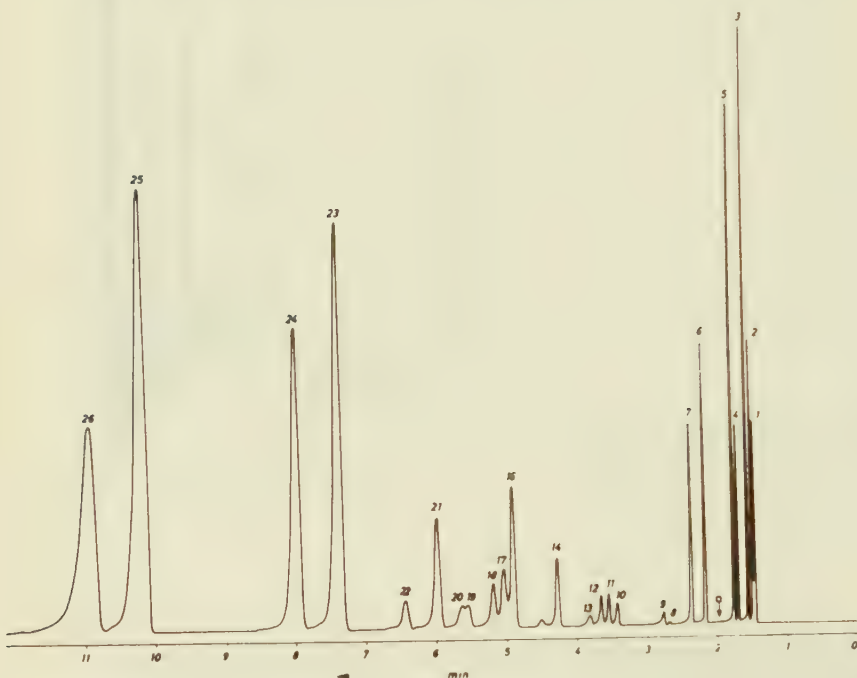


Abb.13 Trennung von C_1 - C_7 -Kohlenwasserstoffen an graphitisiertem Ruß.

Trennsäule KL:30m, d.:0,5mm (mit CK 4 graph.beschichtet)+L:1m mit Al_2O_3 gepackte Kapillare.

T:165°C, TG:H₂, Δp :2,0(0,2+1,8)Atm, Probe:0,3·10⁻⁶g, FID.

- Reihenfolge:
- | | | |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| (1) Methan, | (10) 3-Methylpentan, | (16) 2,2-Dimethylpentan, |
| (2) Äthan, | (11) 2-Methylpentan, | u. 3,3-Dimethylpentan, |
| (3) Propan, | (12) ?(C ₆), | (17) ?(C ₇), |
| (4) i-Butan, | (13) Benzol, | (18) ?(C ₇), |
| (5) n-Butan, | (14) n-Hexan, | (19) 2,4-Dimethylpentan, |
| (6) Neopentan, | (15) 2,2,3-Trimethyl- | (20) ?(C ₇), |
| | butan, | (21) 2,3-Dimethylpentan, |
| (7) i-Pentan, | (22) 3-Äthylpentan, | (23) 3-Methylhexan, |
| (8) Cyclohexan, | (24) 2-Methylhexan, | (25) n-Heptan, |
| (9) Methylcyclohexan, | (26) Toluol. | |

Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Der graphitierte Ruß wird auch für die Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendet. Die Trennung von Äthylbenzol, p-Xylol- und m-Xylol bereitet an den üblichen stationären Phasen Schwierigkeiten, weil ihre Selektivität für dieses Trennproblem gering ist. Tabelle VI enthält die relativen Retentionswerte für die Substanzpaare m-Xylol/p-Xylol und p-Xylol/Äthylbenzol. Die Trennung von o-Xylol von den anderen C₈-Aromaten kann normalerweise leicht durchgeführt werden.

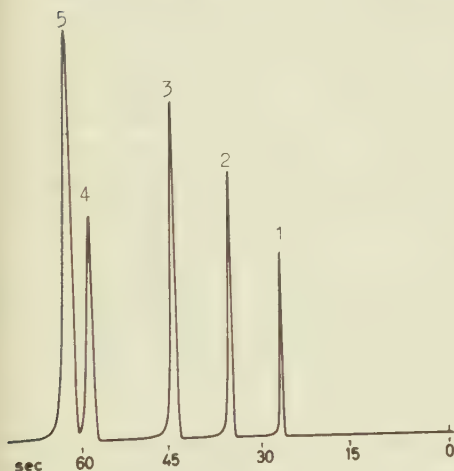


Abb.14

Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen an graphitiertem Ruß

Trennsäule KS, L:15m, d_N:0,25mm,
b:5,4mg Ruß CK 3 graph., säure-
gewasch. pro Meter; TG:H₂, Δp:
1,7Atm, Fc:2,0ml/min(20°C),
T:245°C;
Probe:0,2μl, By-pass:1:1500.

Reihenfolge:(1)Benzol,(2)Toluol,
(3)Äthylbenzol,(4)m-Xylol,-9
(5)o- und p-Xylol. VA:5.10⁻⁹A.

HUGHES et al.[69] fanden, daß Octadecylammoniummontmorillonit als stationäre Phase in der GSC eine gute Selektivität für die Analyse der C₈-Aromaten zeigt. Wegen der Bauart ihrer gepackten Trennsäule war die Trenngüte

trotz der guten Selektivität nicht besser als die der bisher bekannten. Mit einer Dünnschicht-Kapillarsäule, beschichtet mit graphitiertem Ruß können die C₈-Aromaten bis auf das o-Xylol/p-Xylol-Substanzpaar schnell getrennt werden. Abb.14 zeigt das Chromatogramm. Das Ergebnis ist neben der Konstruktion der Säule auf die gute Selektivität des graphitierten Rußes für m-Xylol/p-Xylol zurückzuführen, die die Selektivität der üblichen Trennflüssigkeiten übertrifft (vergl.Tab.VI). Die gute Trennung Äthylbenzol/p-Xylol ist in Anbetracht der unpolaren Oberfläche des Rußes nicht überraschend, da die unpolaren Trennflüssigkeiten für das Substanzpaar eine gute Selektivität besitzen. Bei zunehmender Polarität der stationären Phase nimmt die Selektivität für das Substanzpaar ab (vergl.Tab.VI).

Tabelle VI. Relative Retentionswerte von aromatischen C₈-Kohlenwasserstoffen

Stationäre Phase	Temperatur °C	Relative Retentionswerte		Lit.
		m-Xylol	p-Xylol	
		p-Xylol	Äthylbenzol	
Squalan	78,5	1,025	1,120	[71]
Trikresylphosphat	78,5	1,026	1,060	[71]
Benzöldiphenyl	78,5	1,046	1,064	[71]
Benzöldiphenyl	100	1,031	-	[72]
Dimethylsulpholan	50	1,055	-	[72]
Phenantren	110,8	1,053	1,101	[71]
1-Chlornaphtalin	50	1,060	-	[72]
7,8-Benzochinolin	78,5	1,080	1,068	[71]
7,8-Benzochinolin	110,8	1,053	1,088	[71]
Methyl-propyl-tetrachlorphtalat	110	0,959	-	[73]
Di-n-propyl-tetrachlorphtalat	110	0,959	-	[73]
Di-n-propyl-tetrabromphtalat	110	0,969	-	[73]
Ruß CK 3 graph.	292	0,914	1,675	-
Ruß CK 3 graph.	245	0,917	1,757	-

Die Literaturwerte wurden einer Zusammenstellung [70] entnommen. Weitere relative Retentionswerte von aromatischen Kohlenwasserstoffen an graphitisiertem Ruß findet man in Tabelle XI.

Trennung von sauerstoffhaltigen Verbindungen

Die Trennung von sauerstoffhaltigen Verbindungen an graphitiertem Ruß wird bei Temperaturen, die nicht weit von ihrem Siedepunkt liegen, durch die starke Schwanzbildung erschwert. Bei höherer Temperatur können sie gut getrennt werden, wie aus Abb.15 ersichtlich ist. In Tabelle VIII sind die relativen Retentionswerte einiger sauerstoffhaltiger Verbindungen und Kohlenwasserstoffe bezogen an n-Pentan zusammengefaßt, wie sie in den mit graphitiertem Ruß beschichteten Kapillarsäulen gemessen wurden. Der graphitierte Ruß erweist sich - entsprechend den Erwartungen - als eine unpolare stationäre Phase, die die aliphatischen Verbindungen etwa nach der Größe der Längsachse des Moleküls trennt. Die wegen der intermolekularen Wechselwirkung höhersiedenden sauerstoffhaltigen Verbindungen werden weniger stark zurückgehalten als die normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffe etwa gleichen Siedepunktes. So bricht Äthylalkohol bedeutend früher durch als das niedriger-siedende n-Hexan. Die Ergebnisse entsprechen den bisherigen Erfahrungen, die an den Adsorptionseigenschaften des graphitierten Rußes gewonnen werden [75]. Abb.16 zeigt die Trennung von drei Fettsäureestern. In Tabelle VII werden die an graphitiertem Ruß gemessenen relativen Retentionswerte mit denen an anderen stationären Phasen verglichen. Daraus ist ersichtlich, daß an graphitiertem Ruß die relative Retention dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen bezogen auf n-Pentan kleiner ist als an den üblichen Trennflüssigkeiten. Dies entspricht dem unpolaren Charakter der Rußoberfläche.

Tabelle VII. Relative Retentionswerte einiger niedriger Fettsäureester auf n-Pentan bezogen

Stationäre Phase	Temp. °C	S u b s t a n z				Lit.
		1	2	3	4	
Siliconöl	100	1,0	2,36	4,60	8,60	[74]
Didecylphthalat	50	1,0	5,33	11,8	-	[74]
Polyäthylenglykol	100	1,0	19,3	31,7	48,5	[74]
Ruß CK 3 graph.	150	1,0	1,26	3,0	-	-
Ruß CK 3 graph.	200	1,0	1,11	1,74	3,38	-

Die Substanzen sind: (1)n-Pentan, (2)Äthylacetat, (3)Äthylpropionat, (4)Äthylbutyrat.

Tabelle VIII. Relative Retentionswerte von einigen sauerstoffhaltigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffen bezogen auf n-Pentan an Ruß CK 3 graph.

S u b s t a n z	Sp. °C	Temperatur °C	
		150	200
n-Pentan	36,3	1,00	1,00
Methanol	64,7	0,456	0,695
Äthanol	78,4	0,516	0,728
Diäthyläther	34,6	0,633	0,874
Äthylacetat	77,1	1,265	1,114
n-Hexan	69	2,295	1,570
Benzol	80,1	2,99	1,875
Äthylpropionat	99,1	3,05	1,740
Äthylbutyrat	121	-	3,380

Trennung von sauerstoffhaltigen Verbindungen an graph. Ruß

Trennsäule KT, L:15m,
d_N:0,5mm, b:11,5mg Ruß

CK 3 graph. pro m;
TG:H₂, Δp:1,0 Atm,

Fc:7,7ml/min, T:200°C,
rrobe:0,2μl, By-pass:
1:650, FID, VA:5·10⁻⁹A;
Reihenfolge: (1)Methanol,
(2)Isopropanol, (3)Diäthyl-
äther, (4)Äthylacetat,
(5)n-Hexan.

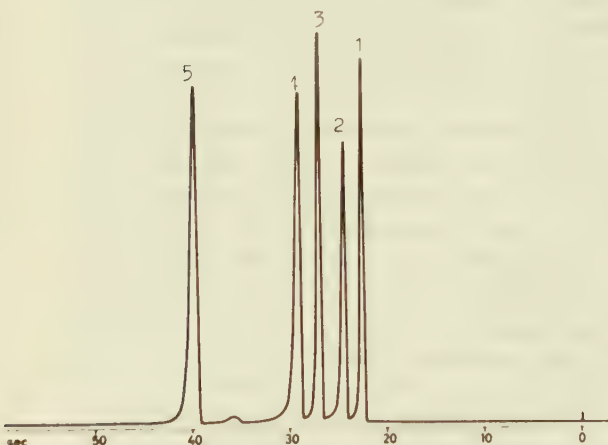


Abb.15

Trennung einiger Fett-
säureäthylester an
graphitiertem Ruß

Trennsäule KG I, L:15m,
 d_N :0,5mm, b:22,6mg

Ruß CK 3 graph. pro
Meter; TG:H₂,

Δp :4,0Atm, Fc:13ml/min
(20°C), T:200°C.

Probe:0,1µl, By-Pass:
1:450, FID.

Reihenfolge: (1)Methan,
(2)Äthylacetat,
(3)Äthylpropionat,
(4)Äthylbutyrat.

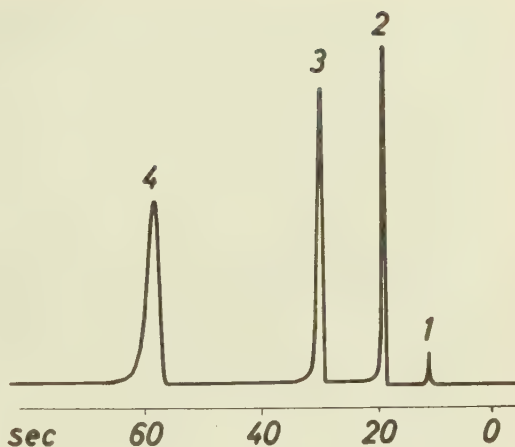


Abb.16

Trennung von halogenierten
Kohlenwasserstoffen an
graphitiertem Ruß

Trennsäule KF, L:8m, d_N :0,5mm,
b:12,8mg Ruß CK 3 graph.
pro Meter, TG:H₂, T:80°C,

Δp :2,3Atm. Fc:35ml/min
(20°C), VA: $5 \cdot 10^{-10}$ A;

Probe: 0,2µl, By-Pass:1:230.

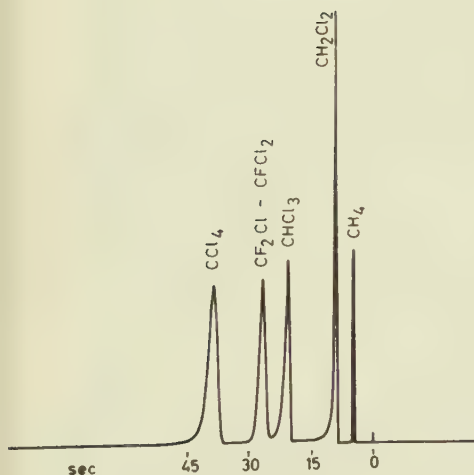


Abb.17

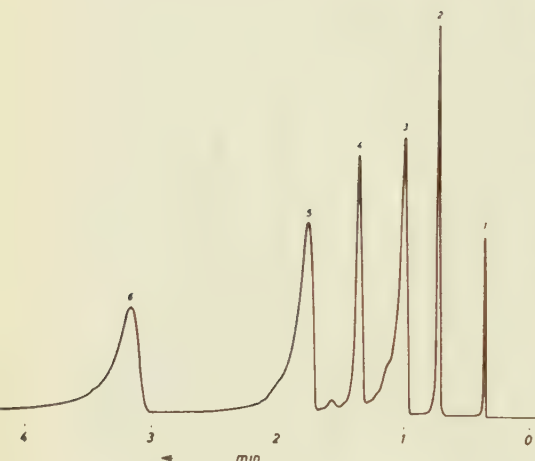


Abb. 18

Trennung von hochsiedenden Verbindungen an graph. Ruß

Trennsäule GC, L:2m,
 d_N :2mm, Füllung: GP III
 O,12-0,15mm, Ruß CK 4
 graph. TG:N₂, Δp :1,6Atm,
 Fc:10ml/min (20°C),
 T:240°C. FID, VA:7.10⁻¹⁰A,
 Probe:0,1µl, By-Pass 1:1500;
 Reihenfolge: (1)Methan,
 (2) α -Pinen, (3)Cumaron,
 (4)Mesithylen, (5)Dimethyl-
 anilin, (6)Naphtalin.

Trennung von halogenierten Kohlenwasserstoffen

Wie Abb.17 zeigt, können an graphitiertem Ruß auch halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe getrennt werden. Die unpolare Rußoberfläche trennt nicht nach Siedepunkten, sondern sie hält entsprechend den bisherigen Erfahrungen die längeren Trifluortrichloräthan-Moleküle (Sp.47,57°C) trotz des niedrigeren Siedepunktes stärker als die von Chloroform (Sp.61,2°C) zurück. Es sind etliche relative Retentionswerte von chlorierten Methanderivaten an graphitiertem Ruß in der Tabelle XII aufgeführt. Bei dem analysierten Gemisch trat über 80°C mit Wasserstoff als Trägergas eine Zersetzung der Komponenten auf.

Trennung von hochsiedenden Verbindungen

In Abb.12 wurde die Trennung von hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen gezeigt. Mit derselben gepackten Säule (Glasperlen mit graph. Ruß beschichtet) konnten auch hochsiedende polare Verbindungen getrennt werden. Abb.13 zeigt das Chromatogramm. Von den Kohlenwasserstoffen tritt nur beim Naphtalin Schwanzbildung auf. Es ist verständlich, da die Analysentemperatur nur etwa 22°C über dem Siedepunkt des Naphtalins liegt.

Außerdem zeigen Cumaron und Dimethylanilin Schwänze. Die Schwanzbildung kann von der Zersetzung der Substanzen herrühren.

b) Metalloxyde

(1) Hochdisperse Metalloxyde

Unter den Metalloxyden fand bisher fast ausschließlich das Aluminiumoxyd als stationäre Phase in der Gaschromatographie Verwendung [44,77,78]. Es wurde bei der Trennung von permanenten Gasen und niedrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Manchmal wurde das Aluminiumoxyd mit anderen Metalloxyden, z.B. Eisenoxyd [79], kombiniert. In der Dünnschicht-Technik wurden hochdisperse Metalloxyde⁺⁾ als stationäre Phase untersucht. Sie werden nach einem ähnlichen Verfahren wie das hochdisperse Siliziumdioxid (Aerosil)⁺⁾ hergestellt: Das dampfförmige Metallchlorid wird mit einem bei Verbrennung wasserbildenden Gas in verdünntem Sauerstoff verbrannt. In der Flamme findet die Hydrolyse des Metallchlorids statt, und das Metalloxyd fällt in Form von kleinen kugelförmigen Teilchen einheitlicher Abmessung an.[80]. Die Teilchen besitzen eine porenfreie Oberfläche. Dadurch und durch die etwa gleiche Teilchengröße sind sie dem Ruße ähnlich. In Tabelle IX sind einige Daten zweier hochdisperser Metalloxyde nach Angabe des Herstellers⁺⁾ aufgeführt.

Tabelle IX. Analytische Daten hochdisperser Metalloxyde

	Eisenoxyd E 7 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Zirkonoxyd ZrO_2
Glühverlust	2,1 %	2,23 %
pH (4%-ige Susp.in H_2O)	2,55	2,95
Spez. Oberfläche (BET)	37 m^2/g	50 m^2/g
Teilchendurchmesser (EM)	ca 200 Å	-
Spez.Gewicht	5,1 g/cm^3	-

⁺⁾ DEGUSSA, Werk Rheinfelden

Außer den beiden Produkten wurden noch TiO_2 und Al_2O_3 für die Herstellung von Trennsäulen eingesetzt. Sie sind alle durch ihre hohe und gleichmäßige Dispersität für die Herstellung von dünnen porösen Schichten besonders geeignet. Die Fließeigenschaften ihrer Suspensionen sind gut und ermöglichen die Herstellung von längeren Dünnschichtkapillarsäulen (über 50 m) bei kleinerer Nennweite ($d_N: 0,25 \text{ mm}$).

Die mit diesen Metalloxyden als stationäre Phase hergestellten Trennsäulen waren zur Trennung von niedrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen (bis C_6) unter 100°C geeignet. An Fe_2O_3 in einer gepackten Dünnschichtsäule konnten bei 60°C die in Abb.17 gezeigten halogenierten Kohlenwasserstoffe schnell getrennt werden. Die Banden waren symmetrisch.

Sonst zeigten die polaren Verbindungen Schwanzbildung und die Retentionszeiten waren lang. Durch die Befeuchtung des Trägergases konnten die Ergebnisse verbessert werden. Die hochdispersen Metalloxyde können in erster Linie in einer Kombination mit einer Trennflüssigkeit in der GAC erfolgreich eingesetzt werden.

(2) Aluminiumoxyd

Aluminiumoxyd wurde auch in gemahlener Form für die Beschichtung von Kapillaren verwendet.

Abb.19 zeigt die Trennung von niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen an Aluminiumoxyd für Dünnschichtchromatographie⁺). Die mittlere Teilchengröße des Produktes ist nach Angabe der Lieferfirma 2 μ . Es enthält etliche Prozent Gips. Bei dieser Trennsäule von guter Permeabilität zeigt sich bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine starke Schwanzbildung. Daher ist die Analysenzeit relativ lang.

Wegen seiner großen inneren Oberfläche ist das Aluminiumoxyd sehr empfindlich. Deshalb müßten die Bedingungen der Herstellung der Trennsäule sorgfältig untersucht werden, um die Schwanzbildung zu vermeiden. In diesem Falle ging es darum, die Herstellbarkeit von Al_2O_3 -Dünnschicht-Kapillarsäulen zu prüfen.

⁺) FLUKA AG, Buchs, Schweiz

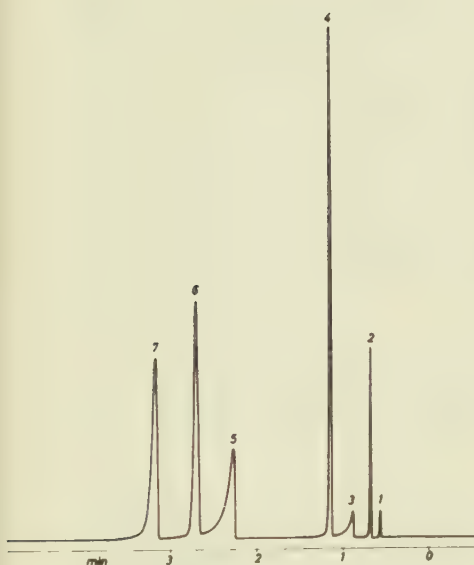


Abb.19

Trennung von niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen an Aluminiumoxyd

Trennsäule KH, L:10m, d_N :0,5mm, mit Al_2O_3 beschichtet, $TG:H_2$, Δp 0,05Atm, F_c :3ml/min ($25^\circ C$), T : $25^\circ C$, Probe: 0,175ml, By-Pass:1:1000, FID, VA: $7 \cdot 10^{-8} A$; Reihenfolge: (1)Methan, (2)Äthan, (3)Äthylen, (4)Propan, (5)Propylen, (6)i-Butan, (7)n-Butan.

Es wurde beobachtet, daß das Aluminiumoxyd in Dünnschichtkapillarsäulen bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas über $100^\circ C$ als Katalysator wirkte und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Äthylen, Propylen, Butene) hydriert wurden.

c) Siliziumcarbid

Die mit einer wäßrigen Dispersion von feinverteiltem Siliziumcarbid⁺⁾ hergestellten Kapillarsäulen wurden für die Trennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Abb.20 und Abb.21 zeigen so erhaltene Chromatogramme. Unter den Versuchsbedingungen trat Schwanzbildung auf.

d) Pigmentfarbstoffe

Die gaschromatographische Methode wird auch für die Untersuchung von Adsorbentien und Katalysatoren verwendet, z.B. durch CREMER [81] bzw. LEUTERITZ [82]. Sie ist geeignet für

⁺⁾ DEGUSSA, Frankfurt am Main



Abb.20

Trennung einiger alpha-tischer Kohlenwasserstoffe an Siliziumcarbid

Trennsäule KP, L:10,3m,
 d_N :0,5mm, b:36mg SiC pro
 Meter, TG:H₂, Δp :1,0Atm,
 Fc:11ml/min (20°C), T:145°C.
 Probe: 0,2µl, By-Pass:1:45,
 FID.
 Reihenfolge: (1)2-Methyl-
 pentan, (2)n-Hexan, (3)2,4-Dimethyl-
 pentan, (4)3-Methylhexan.

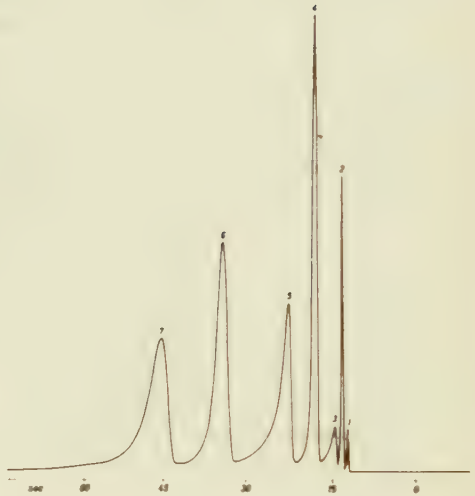


Abb.21

Trennung von niedrigsieden-
den aliphatischen Kohlen-
wasserstoffen an Silizium-
carbid

Trennsäule KP, L:10,3m,
 d_N :0,5mm, b:36mg SiC pro
 Meter, TG:H₂, Δp :1,0Atm,
 Fc:13,5ml/min (20°C), T:60°C.
 Probe: 0,08ml, By-Pass:
 1:75, FID.
 Reihenfolge: (1)Methan,
 (2)Äthan, (3)Äthylen,
 (4)Propan, (5)Propylen,
 (6)i-Butan, (7)n-Butan.

die Bestimmung von spezifischen Oberflächen [84] oder Adsorp-
 tionswärme [83]. Bisher konnten bei diesen Messungen nur
 solche Stoffe eingesetzt werden, die in gekörnter Form vorlagen.

Durch die einfache Methode für die Beschichtung von Glasperlen, bei der die Oberflächeneigenschaften des Festkörpers nicht verändert werden, kann die gaschromatographische Untersuchung von Pulvern leicht durchgeführt werden.

Im folgenden wird das Verhalten von organischen Pigmentfarbstoffen als stationäre Phase geprüft. Bei der Herstellung und Prüfung von Pigmentfarbstoffen sucht man nach einer schnellen physikalischen Kontrollmethode, mit deren Hilfe die Oberflächeneigenschaften des Produktes untersucht bzw. verglichen werden können.

Die Dünnschicht-Technik ermöglicht die Verwendung von Pigmentfarbstoffen als stationäre Phase. Abb.22 und Abb.23 zeigen an organischen Pigmentfarbstoffen erhaltene Chromatogramme.

Obwohl die Elutionsbanden nicht symmetrisch sind, können die Retentionszeiten ermittelt werden. Daraus kann schon ein Rückschluß auf die Affinität der Farbstoffoberfläche zu den verschiedenen Substanzen gezogen werden. Auf diese Weise kann z.B. die Polarität der Oberfläche von verschiedenen Pigmentfarbstoffen verglichen werden. Abb.22 zeigt die Trennung von n-Hexan und Benzol an Perylentetracarbonsäurediimid. Bemerkenswert ist die kurze Elutionszeit. Abb.23 zeigt die Trennung einiger Kohlenwasserstoffe an Permanentviolett RL⁺ - einem chlorierten Dioxazinderivat.

Die starke Schwanzbildung verhindert die Verwendung dieser Pigmentfarbstoffe als stationäre Phase in der üblichen Analysentechnik. Durch Imprägnierung mit einer Trennflüssigkeit (β,β' -Dioxypropionitril, Triäthylenglykol) wurden auch an organischen Pigmentfarbstoffen symmetrische Elutionsbande erhalten.

2) Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie

Bei der Betrachtung der für die Herstellung von Dünnschicht-Trennsäulen verwendeten Adsorptionsmittel wurde erwähnt, daß die hochdispersen Metalloxyde wegen der Schwanzbildung und der langen Retentionszeit als stationäre Phase weniger

⁺) Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt(M)-Höchst

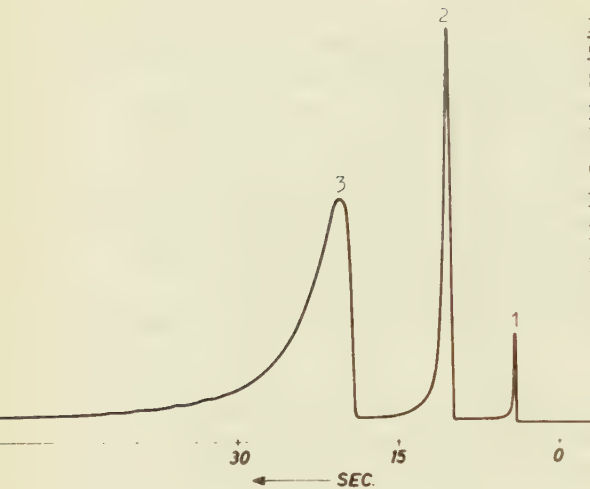


Abb.22

Perylentetracarbonsäure-
diimid als stationäre Phase

Säule GD, L:2m, d_N :2mm,

Füllung: GP IV ($\emptyset$:0,25-0,30mm
3% Perylentetracarbonsäure-

diimid), TG:H₂, Δp :0,9Atm,
Fc:50ml/min. (20°C), T:100°C.

Probe:0,2 μ l, By-Pass:1:130,
FID, VA:4.10⁻⁹A.

Reihenfolge: (1)Methan,
(2)n-Hexan, (3)Benzol.

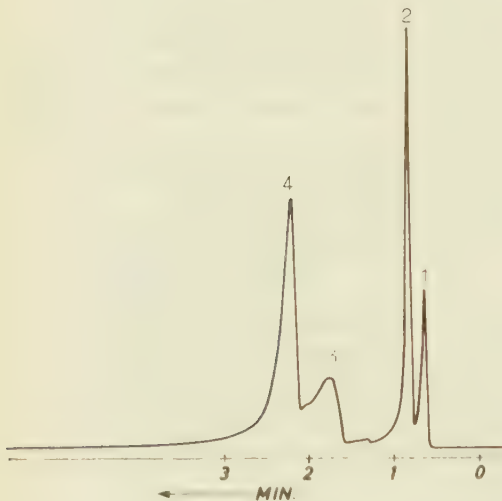


Abb.23

Organischer Pigmentfarb-
stoff als stationäre Phase

Trennsäule GE, L:2mm,
 d_N :3mm, Füllung: GP IX

($\emptyset$:0,25-0,30mm, Permanent-
violett RL), TG:N₂, Δp :3Atm,
Fc:5ml (20°C), T:160°C,
Probe: 0,1 μ l, By-Pass:1:1400,
FID.

Reihenfolge: (1)n-Pentan,
(2)Cyclohexan, (3)n-Heptan,
(4)2,2,3-Trimethylpentan.

geeignet sind. Die nachteiligen Erscheinungen treten am stärksten beim Zirkonoxyd auf, das aktiver als das Eisenoxyd ist. Damit halogenierte Kohlenwasserstoffe ohne Schwierigkeiten getrennt werden können, muß beim Zirkonoxyd das Trägergas

befeuchtet werden, womit die Aktivität des Zirkonoxydes durch Wasser-Adsorption herabgesetzt wird. Diese Methode wird sonst auch erfolgreich für die Beseitigung der störenden Festkörperaktivität eingesetzt [48,49]. Tabelle X zeigt die Veränderung der k' -Werte einer gepackten Dünnschicht-Säule, gefüllt mit ZrO_2 -beschichteten Glasperlen, bei zunehmender Bewässerungsdauer. Es wurde in den Trägergasstrom eine mit befeuchtetem Sterchamol gefüllte Patrone eingeschaltet, die im Thermostaten bei $34^{\circ}C$ gehalten wurde.

Tabelle X. Veränderung der k' -Werte bei Bewässerung vom Zirkonoxyd

Substanz	Kapazitätsverhältnis k'			
	ohne Bewässerung	1 Std.	12 Std.	48 Std.
n-Pentan	0,66	0,43	0,39	0,39
n-Hexan	1,75	1,06	0,95	0,89
n-Heptan	5,45	2,65	2,35	2,07

Die Trenngüte der Trennsäulen mit hochdispersen Metalloxyden war viel besser, wenn diese mit einigen Prozent einer polaren Trennflüssigkeit benetzt wurden. Dabei entstanden auch bei niedrigen Temperaturen und polaren Substanzen symmetrische Banden. In den meisten Fällen wurde Triäthylenglykol (TÄG) als Trennflüssigkeit verwendet. Durch die synergetische Wirkung der beiden Komponenten entstand eine neue stationäre Phase. Während das Triäthylenglykol bei $80^{\circ}C$ für n-Heptan einen Verteilungskoeffizienten $k \approx 8$ [86] hat, liegt der scheinbare Verteilungskoeffizient auf TÄG gerechnet beim $Fe_2O_3 + 10\%$ Triäthylenglykol-System (mit Trennsäule KA gemessen) für n-Heptan und $80^{\circ}C$ bei etwa $k \approx 98$.

Hier wird bemerkt, daß es für die stationäre Phase in der GAC keine einheitliche Betrachtungsweise gibt. Sie kann als modifizierter Festkörper oder als eine Trennflüssigkeit, die veränderte Sorptionseigenschaften hat, aufgefaßt werden. Bei der Dünnschicht-Trennsäule wird am zweckmäßigsten die Festkörper-Flüssigkeits-Kombination als ein einheitliches System betrachtet.

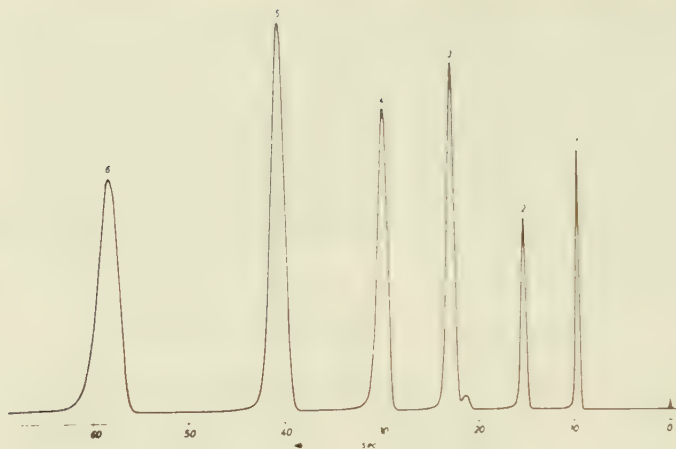


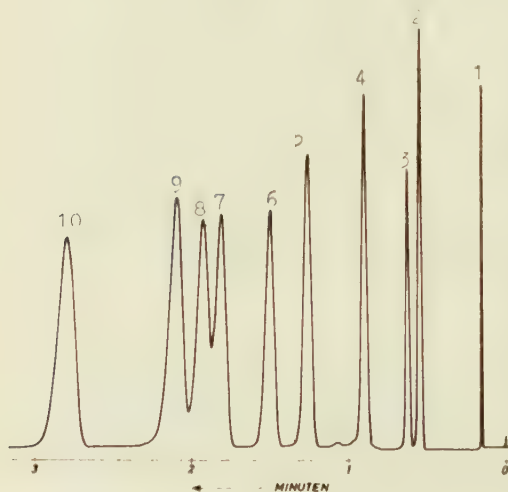
Abb.24

Trennung von Kohlenwasserstoffen an $ZrO_2 + 2,5\% \text{ TÄG}$

Trennsäule GF, L:2m, d_N :2mm, Füllung: GP I (ϕ :0,09-0,10mm, $ZrO_2 + 2,5\% \text{ TÄG}$); TG: H_2 , Δp :3,0Atm, Fc:50ml/min (20°), T:100°C.

Probe: 0,2µl, By-Pass:1:120, FID.

Reihenfolge: (1)Methan, (2)n-Pentan, (3)n-Hexan, (4)Benzol, (5)n-Heptan, (6)Toluol.



Trennung einiger Kohlenwasserstoffe an $ZrO_2 + 2,5\% \text{ TÄG}$

TÄG

Trennsäule GF, L:2m, d_N :2mm, GP I (ϕ :0,09-0,10mm, $ZrO_2 + 2,5\% \text{ TÄG}$)

TG: H_2 , Δp :3,0Atm, Fc:50ml/min ($20^\circ C$), T:100°C;

Probe: 0,4µl, By-Pass:1:120, FID.

Reihenfolge: (1)Methan, (2)Methylcyclohexan, (3)n-Heptan, (4)2,3,4-Trimethylpentan, (5)2,2,5-Trimethylpentan, (6)n-Octan, (7)Äthylbenzol, (8)p-Xylol, (9)o-Xylol, (10)n-Nonan.

Abb.25

Abb.24 und 25 zeigen Trennungen von Kohlenwasserstoffen an $\text{ZrO}_2 + 2,5\%$ Triäthylenglykol in gepackten Dünnschicht-Säulen.

Auch an Eisenoxyd-Triäthylenglykol wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Abb.27 zeigt die Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen an $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\%$ Triäthylenglykol.

Das Verhalten der Kombinationen von einem hochdispersen Metalloxyd und Triäthylenglykol ist den aus Al_2O_3 und polaren Trennflüssigkeiten hergestellten "aktiven" stationären Phasen [43] ähnlich. Die Retentionszeiten nehmen bei zunehmender Flüssigkeitsmenge zuerst ab, und die relative Bandenbreite bzw. die Polarität der stationären Phase zeigt bei einem bestimmten Festkörper zum Flüssigkeitsverhältnis ein Minimum.

Abb.26 zeigt die relativen Retentionswerte von Benzol, bezogen auf n-Hexan, bei verschiedener Belegung von Eisenoxyd mit Triäthylenglykol an beschichteten Glasperlen bei 80°C gemessen. Etwa bei 2 g TÄG

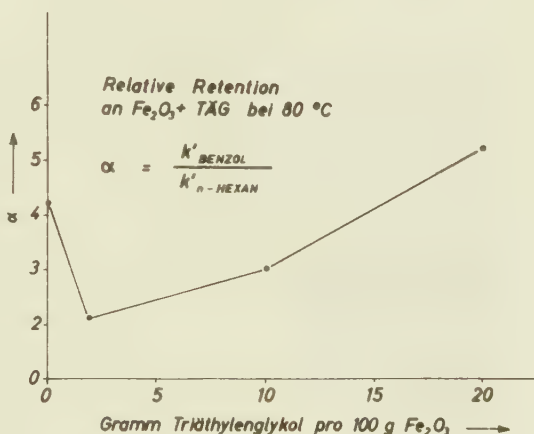


Abb.26

auf 100 g Fe_2O_3 zeigt sich ein Minimum der relativen Retention. Es entspricht auch einem Minimum in der Polarität der stationären Phase.

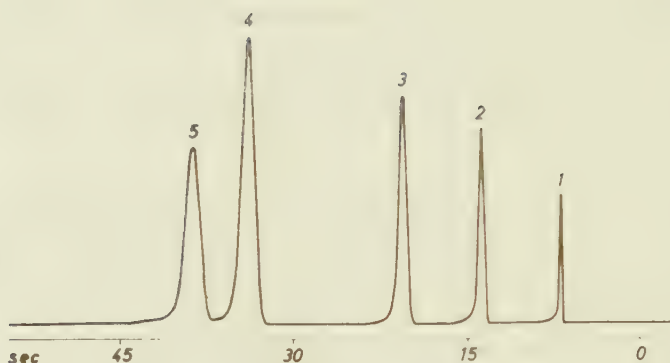


Abb.27

Trennung von Aromaten an Fe_2O_3 + 10 % Triäthylenglykol

Trennsäule GG, L:2m, d_N :2mm, GP II (ϕ :0,9-1,0mm Fe_2O_3 + 10 % TÄG), TG: H_2 , Δp :4,0Atm, F :77ml/min(20°C), T:100°C;
 Probe: 0,2 μ l, By $\leq$ Pass:1:325, FID.
 Reihenfolge: (1)Methan, (2)Benzol, (3)Toluol, (4)m- und p-Xylol, (5)o-Xylol.

Trennung von sauerstoffhaltigen Verbindungen an Fe_2O_3 + 10 % TAG

Trennsäule GH, L:2m, d_N :4,0mm;
 Füllung: GPX (ϕ :0,15, Fe_2O_3 + 10% TÄG),
 TG: H_2 , Δp :1,3Atm,
 Probe:0,3 μ l;
 Wärmeleitfähigkeitszelle.
 Reihenfolge:
 (1)Luft, (2)Diäthyläther,
 (3)Äthylformiat,
 (4)Aceton,
 (5)Äthylacetat,
 (6)Äthylmethylketon, (7)Äthylpropionat,
 (8)Äthylbutyrat.

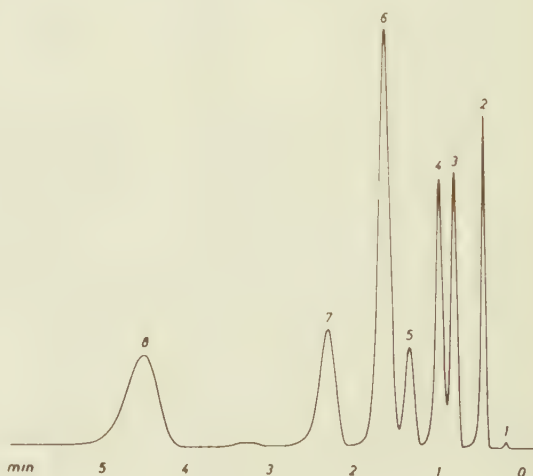


Abb.28

Tabelle XI. Relative Retentionswerte aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Benzol bezogen

Stationäre Phase	Temp. °C	Benzol	Toluol	Äthyl- benzol	p-Xylol	m-Xylol	o-Xylol	Literatur
ZrO ₂ + 2,5 % TÄG	100	1,00	2,41	5,35	5,71	6,23	6,23	-
Fe ₂ O ₃ + 10 % TÄG	100	1,00	1,99	-	3,94	3,94	4,63	-
Ruß CK 4 graph.	292	1,00	3,30	5,42	8,61	7,94	8,61	-
Apiezon A Öl	101	1,00	2,30	4,58	5,10	5,15	6,09	[87]
Paraffinöl	120	1,00	2,06	3,84	4,37	4,51	4,93	[88]
Dinonylphtalat	118	1,00	2,05	3,75	4,07	4,17	4,95	[87]
Benzoldiphenyl	100	1,00	2,05	3,93	4,14	4,27	5,25	[72]
PÄG 1000	78	1,00	1,89	3,27	3,42	3,59	4,71	[87]

Zur Tabelle XI wurde eine Literaturzusammenstellung [70] verwendet.

Die Metalloxyd+Trennflüssigkeit-Kombinationen sind auch für die Trennung von stärker polaren Substanzen geeignet. In Abb.28 ist die Trennung von verschiedenen sauerstoffhaltigen Verbindungen an Eisenoxyd + 10 % Triäthylenglykol festgehalten. Aus Zirkonoxyd kann durch Imprägnierung mit 2,5 % Triäthylenglykol eine stationäre Phase hergestellt werden (Abb.29), die bei sauerstoffhaltigen Verbindungen symmetrische Banden ergibt und schnelle Analysen ermöglicht.

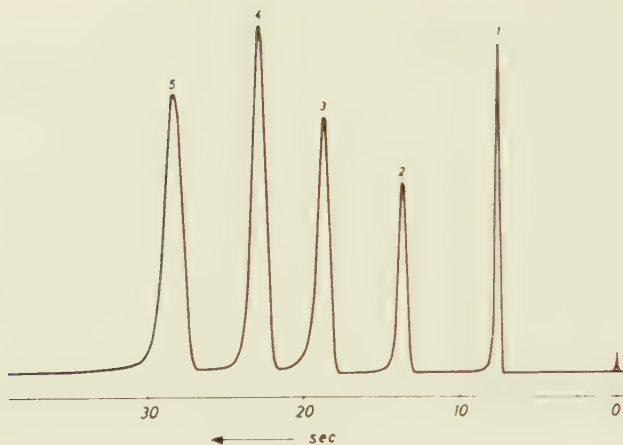


Abb.29

Trennung von sauerstoffhaltigen Verbindungen an ZrO_2 /TÄG

Trennsäule GF, L:2m, D_N :2mm, Füllung: GPI 0,09-0,1mm, ZrO_2 +

2,5% TÄG, TG: H_2 , Δp :4,0Atm, Fc:90ml/min ($20^\circ C$), T: $100^\circ C$;

VA: $1 \cdot 10^{-9} A$, FID, Probe 0,2 μl , By-Pass:1:110.

Reihenfolge: (1)Methan, (2)Diäthyläther, (3)Aceton, (4)Benzol, (5)Äthylacetat.

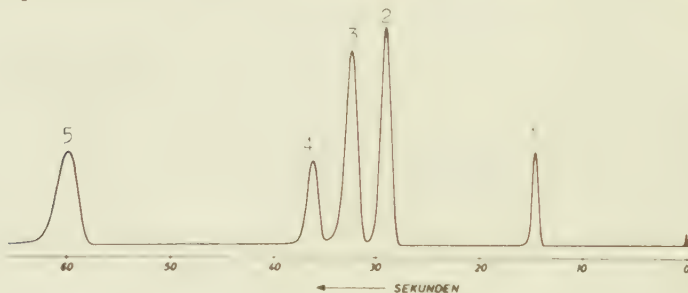


Abb.30

Trennung von halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Trennsäule GF, L:2m, d_N :2mm, Füllung: GPI (0,09-0,10mm), ZrO_2 + 2,5% TÄG; TG: H_2 , Δp :2,0Atm, Fc:27ml/min ($20^\circ C$), T: $100^\circ C$,

Probe: 0,2 μl , By-Pass:1:150; FID, VA: $2 \cdot 10^{-9} A$.

Reihenfolge: (1)Methan, (2)Trifluortrichloräthan, (3)Methylenchlorid, (4)Tetrachlorkohlenstoff, (5)Chloroform.

Diese stationäre Phase wurde auch für die Trennung von halogenierten Kohlenwasserstoffen verwendet, wie es in Abb.29 gezeigt wird. Nach der Polarität, gemessen an den Retentionswerten der chlorierten Methanderivate (Tab.XII), liegt die Kombination von $ZrO_2 + 2,5\%$ TÄG etwa zwischen den schwach polaren stationären Phasen (Dinonylphtalat) und den stark polaren stationären Phasen (β, β' -Dioxypropionitril).

Tabelle XII. Relative Retentionswerte von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bezogen auf Methylenchlorid

Stationäre Phase	Temp. °C	Relative Retention		
		CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
RuB CK 3 graphitiert	80	1,00	3,41	7,07
Paraffinöl	35	1,00	2,96	4,90
Dinonylphtalat	35	1,00	2,72	1,98
Triärylsphosphat	35	1,00	2,87	1,85
$ZrO_2 + 2,5\%$ TÄG	100	1,00	2,56	1,23
β, β' -Dioxypropionitril	70	1,00	1,42	0,56

Die Daten für die Trennflüssigkeiten wurden der Literatur [70] entnommen.

3) Gas-Flüssigkeit-Chromatographie

Durch die Verwendung von inaktiven Festkörpern, benetzt mit einer Trennflüssigkeit, können Dünnschicht-Trennsäulen für die GLC hergestellt werden. Die poröse Schicht wirkt dann nur als Träger für die Trennflüssigkeit.

Es wurden mehrere Dünnschicht-Trennsäulen (z.B. Trennsäule KB, KN, KR und GI) mit Squalan und mit Sterchamol als Träger hergestellt. Bei allen diesen Säulen stimmen die relativen Retentionswerte von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit den bei klassischen Kapillarsäulen gemessenen Werten überein. Bei polaren Verbindungen entsprachen die relativen Retentionswerte

nicht mehr denjenigen, die an reinen Trennflüssigkeiten gemessen wurden. Das Sterchamol war nur für die gesättigten Kohlenwasserstoffe inaktiv.

Es bereitet schon bei den herkömmlichen gepackten Säulen, besonders bei den niedrigbeladenen Trennsäulen Schwierigkeiten, ein inaktives Trägermaterial zu finden. Wegen der erforderlichen kleinen Teilchengröße scheint das Problem in der Dünnschicht-Technik noch schwieriger zu sein. Bei ihnen muß wahrscheinlich die Menge der Trennflüssigkeit bezogen auf den Festkörper größer gewählt werden. Abb.31/A und 31/B zeigen die Veränderung der Retentionszeiten von halogenierten Kohlenwasserstoffen aus Squalan/Sterchamol in Trennsäule KB, wenn dem Trägergas Wasserdampf beigemischt wird. Nach der Befuchtung werden das polare Methylenchlorid weniger, die unpolaren Trifluortrichloräthan und Tetrachlorkohlenstoff länger zurückgehalten. Die Veränderung der relativen Retentionszeiten weist darauf hin, daß das Sterchamol für diese Substanzen aktiv ist und daß durch Wasseranlagerung seine Aktivität vermindert wird.

Abb.31/A

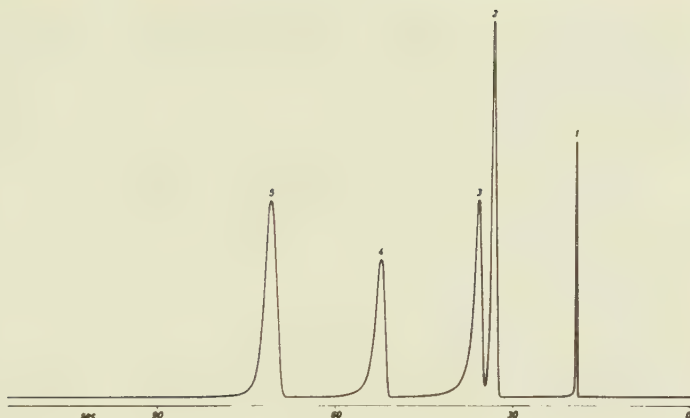
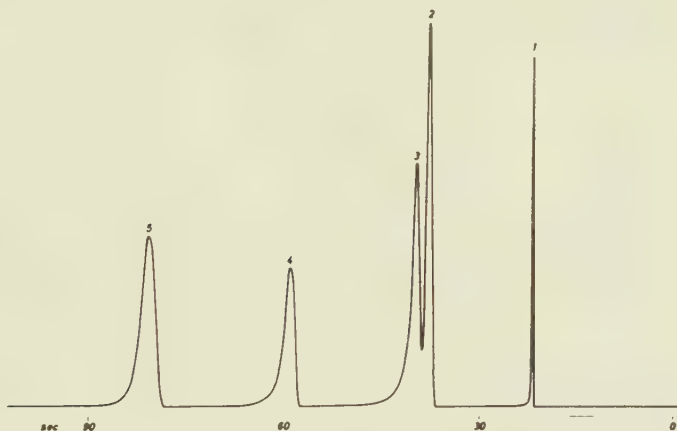


Abb.31/B



Veränderung der Retentionszeiten durch die Befeuchtung des Trägergases

Trennsäule KB, L:30m, d: $\varnothing$ 0,5mm, b:36 mg Stgrchamol + 4,3 mg Squalan pro Meter. TG:H₂, Δ p:2,0Atm, T:80°C, FID.
Bei 31/B wurde eine mit feuchtem Sterchamol gefüllte Patrone in den Wasserstoff-Strom eingeschaltet. Die Temperatur der Patrone wurde auf 20°C gehalten. Die Messung wurde 4,5 Std. nach dem Einhängen der Patrone durchgeführt.
Reihenfolge: (1)Methan, (2)Trifluortrichloräthan, (3)Methylenchlorid, (4)Chloroform, (5)Tetrachlorkohlenstoff.

c) Permeabilität der Dünnschicht-Trennsäulen

1) Dünnschicht-Kapillarsäulen

Die Permeabilität eines idealen Kapillarrohres ist nach der HAGEN-POISSEUILLESchen Gleichung: $K = d^2/32$ (vergl. Gl. 22). Die Permeabilität der guten klassischen Kapillarsäulen weicht nur geringfügig vom berechneten Wert ab, wenn in Gl. 22 der aus dem Säulenvolumen und der Säulenlänge berechnete Durchmesser eingesetzt wird.

Durch die Beschichtung wird die Permeabilität des Kapillarrohres kleiner. Aus der effektiven Permeabilität (K_{eff}) erhält man nach Gl. 22 den gasdynamischen Durchmesser (d_d) [26] der Dünnschicht-Kapillarsäule. Der mittlere mechanische Durchmesser der Dünnschicht-Kapillarsäule ($\bar{d}_m$) - der Durchmesser eines idealen Kapillarrohres von gleichem Durchmesser und gleicher Länge - kann folgenderweise berechnet werden:

$$\bar{d}_m = 2 \sqrt{\frac{F_c \cdot j}{\pi \cdot \bar{u}}} \quad (24)$$

Es bedeuten

$\bar{d}_m$ = mittlerer mechanischer Durchmesser [cm],	F_c = Volumengeschwindigkeit bei Säulentemperatur [cm^3/s],
j = Druckkorrekturfaktor [-],	$\bar{u}$ = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit [cm/s].

Die Permeabilität dieses fiktiven Rohres (K_{id}) kann aus dem mittleren mechanischen Durchmesser ($\bar{d}_m$) nach Gl. 22 berechnet werden:

$$K_{id} = \frac{\bar{d}_m^2}{32} \quad (25)$$

Das Verhältnis $Q = K_{eff}/K_{id} = d_d^2/\bar{d}_m^2$ ist eine charakteristische Größe⁺⁾ der Dünnschicht-Kapillarsäulen und drückt aus, in welchem Maße durch die Beschichtung der ideale Charakter des Kapillarrohres verlorengeht. Bei gleichmäßiger Beschichtung würde Q etwa dem Verhältnis des bewegten Gasvolumens der Trennsäule zum Gasraumvolumen entsprechen. Q hängt von der

⁺⁾ Das Verhältnis $q = d_d/\bar{d}_m$ wurde durch KAISER [26] als Gütezahl für klassische Kapillarsäulen eingeführt und als Querschnittsfaktor bezeichnet.

Dicke, Gleichmäßigkeit und Porosität der Schicht ab, die auf die Zusammensetzung der Suspensionen, auf die Beschichtungsbedingungen und auf die Beschaffenheit des Festkörpers zurückzuführen sind.

Tabelle XIII. Permeabilität und Q-Werte einiger Dünnschicht-Kapillarsäulen

Trennsäule	Stationäre Phase	d_N	d_d	K_{eff}	Q
		[mm]	[mm]	[$cm^2 \times 10^7$]	[-]
KA	Fe_2O_3 + TÄG	0,25	0,22	151	0,77
KB	Sterchamol + Squalan	0,5	0,36	419	0,52
KE	RuB CK 3 graph.	0,5	0,17	89	
KH	Al_2O_3	0,5	0,33	350	0,74
KK	RuB CK 3 graph. + Squalan	0,5	0,32	320	0,49
KL	RuB CK 3 graph.	0,25	0,09	29	0,21
KN	Kieselgur + Squalan	0,5	0,22	160	
KO	Kieselgur + Squalan	0,5	0,17	90	
KQ	Fe_2O_3 + TÄG	0,5	0,25	270	
KR	Sterchamol + Squalan	0,5	0,38	450	
KS	RuB CK 3 graph. beh.	0,25	0,19	115	

Bei den untersuchten Trennsäulen sind die kleinen Q-Werte zum größten Teil auf die Ungleichmäßigkeit der Schicht zurückzuführen, und das Verhältnis des bewegten Gasvolumens zum Gasraumvolumen ist größer. Dieses Verhältnis ist bei Dünnschicht-Kapillarsäulen kleiner als bei den klassischen Kapillarsäulen, bei denen das ganze Gasraumvolumen an der Strömung teilnimmt. Tabelle XIII zeigt die Permeabilität (K_{eff}) von verschiedenen Dünnschicht-Kapillarsäulen. In einigen Fällen werden auch die Q-Werte angegeben. In der ersten Spalte sind die Nennweiten der zur Beschichtung verwendeten Kapillarrohre (d_N), in der

zweiten Spalte die gasdynamischen Durchmesser (d_d) der Dünnschicht-Kapillarsäulen aufgeführt.

Der Einfluß der Konzentration der Suspension bzw. der Menge der stationären Phase pro Längeneinheit auf die Permeabilität und auf Q wurde näher untersucht. Kupferkapillarrohre ($d_N = 0,5 \text{ mm}$) wurden unter gleichen Bedingungen mit Suspensionen verschiedener Konzentrationen an Ruß CK 3 graph. beschichtet. Tabelle XIV zeigt die mit diesen Trennsäulen erzielten Permeabilität- und Q-Werte. Mit abnehmender Konzentration wächst erwartungsgemäß die Permeabilität und Q.

Tabelle XIV. Permeabilität von Dünnschicht-Kapillarsäulen mit graphitiertem Ruß

Trennsäule	Gew.-% Ruß in der Susp.	Menge der stat.Phase pro Längen- einheit mg/m	K_{eff} [$\text{cm}^2 \times 10^7$]	Q [-]
KG I	6,6	22,6	140	0,18
KG II	4,4	13	145	0,23
KG III	3,7	11,5	220	0,28
KG IV	1,4	5,1	240	0,30

Für eine Trennsäule ist die absolute Größe der Permeabilität ausschlaggebend. Die Permeabilität der Dünnschicht-Kapillarsäulen liegt in der Größenordnung der klassischen Kapillarsäulen (vergl.Tab.III) und übertrifft bei weitem die Permeabilität anderer Säulentypen.

2) Gepackte Dünnschicht-Säulen

Die Permeabilität der gepackten Säulen hängt vom Teilchendurchmesser ab (vergl.Gl.23). Tabelle XV zeigt die Permeabilität von gepackten Dünnschicht-Säulen bei verschiedenen Teilchengrößen. Entsprechend den Erwartungen wächst die Permeabilität mit dem Teilchendurchmesser.

Tabelle XV. Permeabilität von gepackten Dünnschicht-Säulen

Füll- lung	Stationäre Phase	Teilchen- durchmesser d_p [mm]	K_{eff} [cm ² x10 ⁷]
GP.II	Fe ₂ O ₃ + 10% TÄG	0,09-0,10	1,6
GP.I	ZrO ₂ + 2,5% TÄG	0,10-0,12	2,4
GP.XII	ZrO ₂	0,10-0,12	2,4
GP.III	RuB CK 3 graphitiert	0,12-0,15	4,5
GP.IV	Perylentetracarbonsäurediimid	0,25-0,30	11

Wenn man die tabellierten Werte mit der Permeabilität der klassischen gepackten Säulen vergleicht (Tab.III), läßt sich feststellen, daß die Permeabilität der gepackten Dünnschicht-Säulen bei gleicher Teilchengröße höher liegt. Sie entspricht etwa der Permeabilität der Glasperlensäulen.

D) Untersuchung der Bandenverbreiterung und Trenngüte

1) Dünnschicht-Kapillarsäulen

a) Vergleich mit klassischen Kapillarsäulen

Im folgenden werden die Eigenschaften von zwei Dünnschicht-Kapillarsäulen mit zwei klassischen Kapillarsäulen bei gleicher Temperatur und gleichem Trägergas verglichen. Aus Tabelle XVI sind die wichtigsten Daten der Trennsäulen ersichtlich.

In den vier Trennsäulen wurde eine Probe, bestehend aus folgenden Komponenten, getrennt:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1) Methan (C ₁), | 4) n-Hexan (C ₆), |
| 2) n-Pentan (C ₅), | 5) n-Heptan (C ₇). |
| 3) 2,2-Dimethylbutan (22C ₄), | |

Sämtliche Analysen wurden bei 80°C Säulentemperatur mit H₂ als Trägergas durchgeführt. Die Probemengen betrugen 0,1-1x10⁻⁶g.

Die untersuchten Trennsäulen:

- Trennsäule KA, Dünnschicht-Kapillarsäule, d_N : 0,25 mm, beschichtet mit Fe_2O_3 + 10% Triäthylenglykol;
 Trennsäule KB, Dünnschicht-Kapillarsäule, d_N : 0,5 mm, beschichtet mit 10% Squalan an Sterchamol;
 Trennsäule KC, klassische Kapillarsäule, d_N : 0,25 mm, imprägniert mit Squalan;
 Trennsäule KD, klassische Kapillarsäule, d_N : 0,25 mm, imprägniert mit Squalan.

Tabelle XVI. Daten der vier untersuchten Trennsäulen

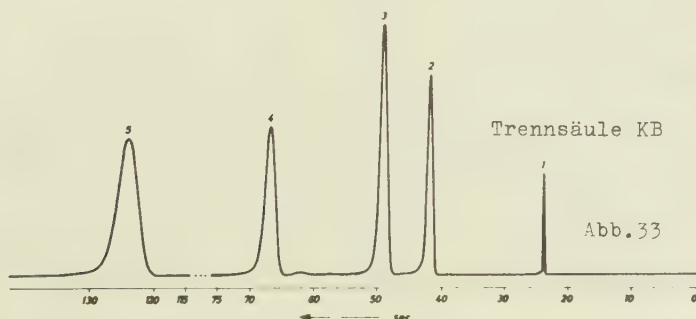
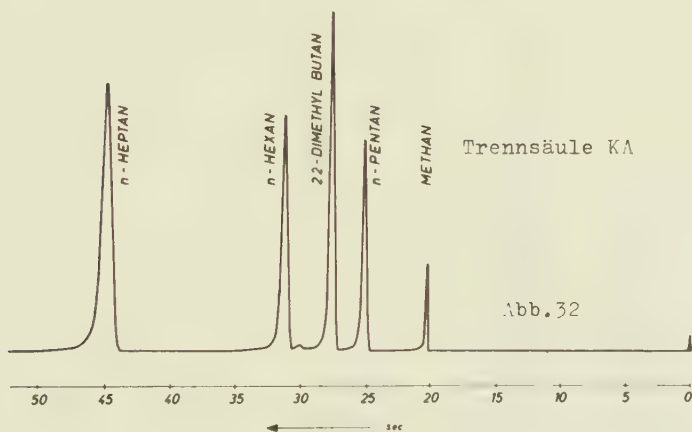
Trennsäule	Einheiten	KA	KB	KC	KD
Werkstoff		Kupfer	Kupfer	Kupfer	Glas
L	[m]	28,5	30,0	30,0	30,0
d_N	[mm]	0,25	0,5	0,25	0,25
$\bar{d}_m$	[mm]	0,250	0,508	0,283	0,253
$\bar{d}_l$ (gerechnet)[cm]		-	-	$5,78 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-5}$
Festkörper	$\left[\frac{mg}{m} \right]$	5,5	36	-	-
b	$\left[\frac{mg}{m} \right]$	$0,55^{+})$ $6,05^{++})$	4,3	0,385 gerechn.	0,088 gerechn.
V_L	[cm ³]	$14,3 \times 10^{-3+})$ $45,1 \times 10^{-3++})$	172×10^{-3}	$15,4 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-3}$
V_G	[cm ³]	1,36	6,10	1,89	1,48
a	[-]	$93^{+})$ $30^{++})$	35,5	123	405
K	[cm ²]	151×10^{-7}	419×10^{-7}	241×10^{-7}	171×10^{-7}
Q	[-]	0,77	0,52	0,97	0,86

+) für Triäthylenglykol berechnet

++) für Fe_2O_3 + TÄG berechnet

Bemerkenswert sind bei den Dünnschicht-Kapillarsäulen die, im Vergleich mit den klassischen Kapillarsäulen, 4-12mal größeren Phasenverhältniswerte. Diese entsprechen den Werten, die man in den klassischen gepackten Säulen mit 4-8 % Trennflüssigkeit erreichen kann [63]. Die Permeabilität (K) von Säule KA weicht wenig von den klassischen Kapillarsäulen gleicher Nennweite ab. Die höhere Permeabilität von Säule KB ist in erster Linie auf die doppelte Nennweite zurückzuführen.

Abb.32 bis 35 zeigen die mit den verschiedenen Trennsäulen erhaltenen Chromatogramme, wobei die lineare Strömungsgeschwindigkeit etwa die gleiche war. In Tabelle XVII sind die Analysenbedingungen aufgeführt.



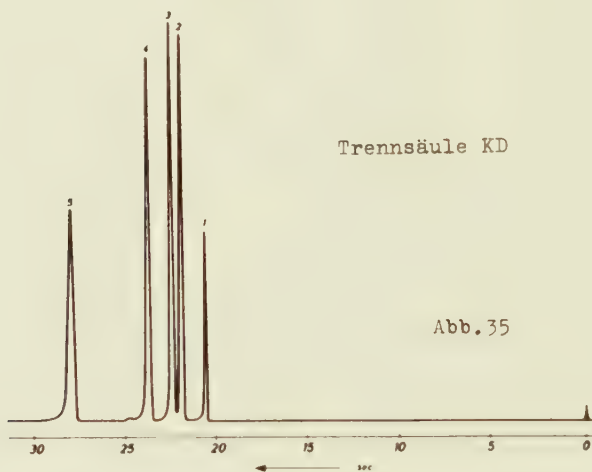
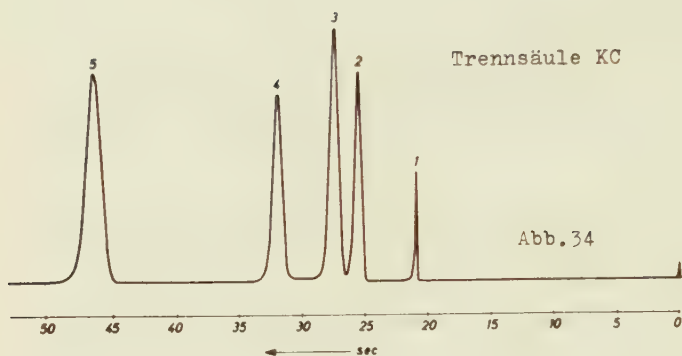


Tabelle XVIII enthält die Kapazitätsverhältnisse (k') der Trennsäulen für die einzelnen Komponenten, die Nettoretentionsvolumina (V_N) für n-Heptan und die Selektivität der stationären Phase (α) bezogen auf n-Pentan. Entsprechend dem kleineren Phasenverhältnis ist das Kapazitätsverhältnis der Säule KB etwa 3-4mal größer als das von Säule KA und KC und um eine Größenordnung höher als das der Säule KD. Die Selektivität

bei den mit Squalan imprägnierten Säulen KB, KC und KD ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Sie stimmen gut mit den für Squalan bei 80°C in gepackten Säulen gemessenen Werten überein [29]. Das beweist, daß sich das Sterchamol in Säule KB für die untersuchten Substanzen als inaktiver Träger verhält. In Säule KA liegt eine andere stationäre Phase vor, dementsprechend weichen die α -Werte von denen der Squalan-Säulen ab.

Tabelle XVII. Analysenbedingungen

Trennsäule		KA	KB	KC	KD
$P_1 - P_0$	[atm]	3,0	1,0	2,0	2,9
F_c (80°C)	[ml/min]	11,3	23,8	11,8	11,8
$\bar{u}$	[cm/s]	138	128	144	143
t_{RC_1}	[s]	20,7	23,5	20,8	20,9
t_{RC_7}	[s]	45,0	124	46,2	28,2

Tabelle XVIII. Kapazitätsverhältnis und Selektivität der Trennsäulen für die einzelnen Substanzen

Trennsäule	k'					V_N [ml]		α		
	(C ₅)	(22C ₄)	(C ₆)	(C ₇)	(C ₇)	(C ₅)	(22C ₄)	(C ₆)	(C ₇)	
KA	0,234	0,357	0,536	1,21	1,64	1,00	1,53	2,29	5,17	
KB	0,752	1,06	1,81	4,23	25,8	1,00	1,41	2,41	5,62	
KC	0,218	0,307	0,526	1,22	2,31	1,00	1,41	2,41	5,62	
KD	0,062	0,089	0,148	0,352	0,526	1,00	1,43	2,37	5,65	

In Abb.36 ist die HETP - $\bar{u}$ Kurve für die vier Trennsäulen, gemessen mit n-Pentan und n-Heptan, bei den angegebenen Versuchsbedingungen dargestellt. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, sind bei der Säule KD die kleinsten HETP-s bzw. die kleinsten relativen Bandenbreiten erreicht. Bei der anderen klassischen Kapillarsäule (Trennsäule KC) liegen die Werte

wegen der größeren mittleren Filmdicke höher.

Die HETP-Werte der Säule KB sind überraschend niedrig, wenn man bedenkt, daß sie trotz des doppelten Innendurchmessers und des höheren k' , kaum höher sind als die der Säule KC.

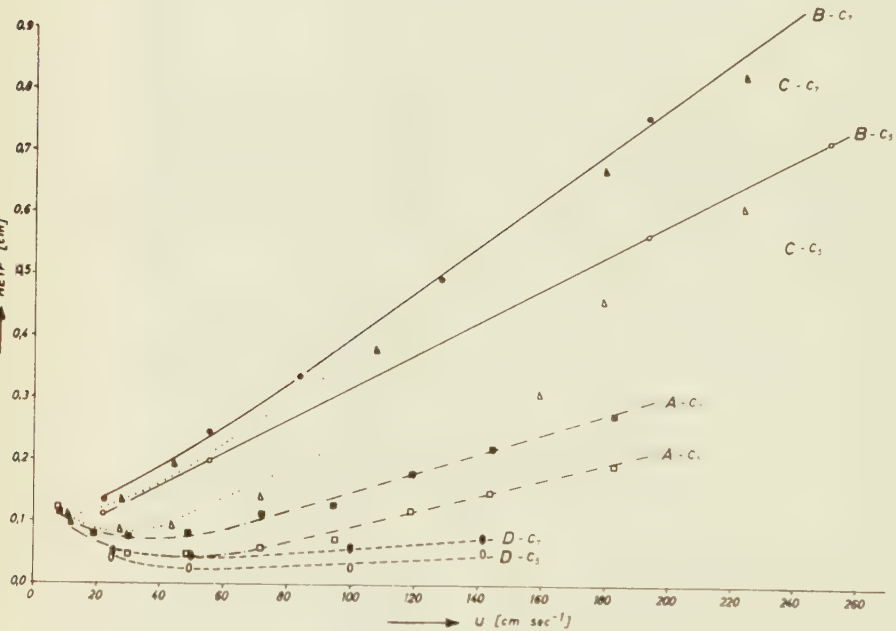


Abb. 36

HETP gegen $\bar{u}$ bei den vier Trennsäulen

A = Trennsäule KA,
B = Trennsäule KB,
C₅ = n-Pentan,

C = Trennsäule KC,
D = Trennsäule KD,
C₇ = n-Heptan.

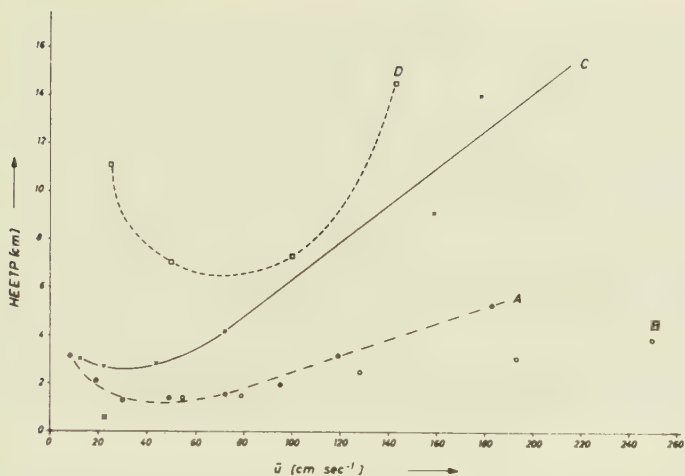


Abb.37 HEETP gegen $\bar{u}$ bei den vier Trennsäulen für n-Pentan gemessen

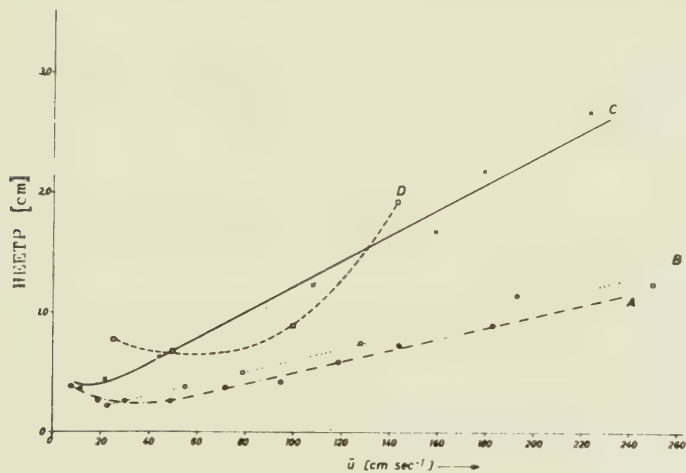


Abb.38 HEETP gegen $\bar{u}$ bei den vier Trennsäulen für n-Heptan gemessen

A = Trennsäule KA,
B = Trennsäule KB,

C = Trennsäule KC,
D = Trennsäule KD.

Diese Tatsache ist auf die feine Verteilung der Trennflüssigkeit im Porensystem der Festkörperschicht zurückzuführen. Das Sterchamol hat eine spezifische Oberfläche von etwa $6 \text{ m}^2/\text{g}$. In der Säule KB befindet sich an der Wand eine Schicht von $1,08 \text{ g}$ Sterchamol. Es erhöht die geometrische Oberfläche ($0,05 \text{ m}^2$) des Kupferrohres auf $6,5 \text{ m}^2$. Die mittlere Filmdicke derselben Menge Squalan würde, auf dieser Oberfläche verteilt, $2,65 \times 10^{-6} \text{ cm}$ betragen. Diese, im Vergleich mit den anderen Säulen sehr kleine, mittlere Filmdicke könnte eine Erklärung für die relativ guten HETP-Werte in Säule KB sein. Allerdings läßt sich mit Hilfe der Daten von Säule KC und KD durch die GOLAYsche Gleichung (vergl. Gl. 13) für Säule KB eine größere mittlere Filmdicke berechnen.

In Abb. 37 und 38 sind die in den vier Trennsäulen gemessenen effektiven HETP (HEETP)-Werte gegen $\bar{u}$ aufgetragen. Die Kurven in Abb. 37 gelten für n-Pentan, in Abb. 38 für n-Heptan.

Die HEETP-s der einzelnen Trennsäulen zeigen ein ganz anderes Bild als die HETP-s (vergl. Abb. 36). Durch das große Kapazitätsverhältnis hat Säule KB unter den squalanbenetzten Säulen die **besten HEETP-Werte**. Dies zeigt sich besonders bei n-Pentan.

Die außerordentlich schlechten Werte bei Trennsäule KD rühren von dem sehr kleinen Kapazitätsverhältnis dieser Säule für die untersuchten Substanzen her.

Tabelle XX enthält die Trenngüte der vier Trennsäulen für das Substanzpaar 2,2-Dimethylbutan und n-Pentan bei den angegebenen Betriebsbedingungen. Außerdem sind in der Tabelle die minimalen Analysenzeiten für die Trennung dieses Substanzpaares (t_{RC5}) nach Gl. 5 berechnet. Gl. 5 kann bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten, wenn die Veränderung der relativen Bandenbreite in einer Trennsäule mit $\bar{u}$ linear ist, mit der theoretischen Bodenzahl nach PURNELL und QUINN [57] in folgender Form geschrieben werden:

$$t_R = 16 \cdot \frac{t_0}{n_2} \cdot \frac{(1+k_2')^3}{(k_2'-k_1')^2} \quad (26)$$

Es bedeuten

t_R = Durchbruchzeit der zweiten Komponenten (Analysenzeit)
[s],

t_0 = Durchbruchzeit des Inertgases [s],

n_2 = theoretische Bodenzahl für die zweite Komponente [-],

k_1' und k_2' = Kapazitätsverhältnis für die erste und zweite
Komponenten [-].

Es wurde angenommen, daß eine etwa 98%-ige Auflösung ($R=1$)
für die Trennung der Komponenten ausreicht.

Tabelle XX. Trenngüte, erforderliche theoretische Bodenzahl,
minimale Analysenzeit und Säulenlänge bei OPGV
für die Trennung von 2,2-Dimethylbutan und
n-Pentan.

Trenn- säule	R (Tab.XVII)	n_{sol}	t_{RC5} [s] ($R=1$)	OPGV [cm/s]	L_{min} [cm] (OPGV) ($R=1$)
KA	3,34	$4,3 \times 10^3$	2,78	70	143,5
KB	2,06	$1,57 \times 10^3$	4,85	55	102,5
KC	1,62	$7,52 \times 10^3$	12,9	50	494
KD	1,39	$6,18 \times 10^4$	12,68	60	698

Tabelle XX zeigt, daß Säule KA die beste Trenngüte hat. Das
war zu erwarten, weil die Selektivität des Fe_2O_3 +TÄG-Systems
für das Trennproblem besser ist als die von Squalan (vergl.
Tab.XVIII) und die HEETP-Werte bei Säule KA niedrig liegen.
Die mit Squalan imprägnierten Säulen besitzen alle die glei-
che Selektivität. Unter ihnen, entsprechend den besten HEETP-
Werten, ist die Trenngüte bei Säule KB die beste.

Die minimalen Analysenzeiten sind bei Säule KA fast fünfmal und bei Säule KB fast dreimal kürzer als bei den klassischen Kapillarsäulen. Es wurden anhand der minimalen Analysenzeiten die minimalen erforderlichen Säulenlängen ($L_{\min}$) bei der praktisch optimalen linearen Strömungsgeschwindigkeit (OPGV) für das Trennproblem berechnet. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle XX aufgeführt.

OPGV ist nach SCOTT [66] diejenige lineare Strömungsgeschwindigkeit, bei der der lineare Ast der HETP- $\bar{u}$ - Kurve beginnt. Infolge der kurzen Analysenzeit und der kleinen OPGV ist die erforderliche Säulenlänge bei Säule KB die kleinste. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Permeabilität der Säule KB etwa viermal so groß ist wie die der klassischen Kapillarsäulen. Dadurch ist der erforderliche Druckabfall bei der Dünnschicht-Kapillarsäule erheblich kleiner als bei den klassischen Kapillarsäulen.

Die günstigen "Konstruktionseigenschaften" der Trennsäule KB kommen auch bei anderen analytischen Problemen zur Geltung, wie es im folgenden dargestellt wird.

Die klassischen Kapillarsäulen sind wegen ihrer kleinen Kapazitätsverhältnisse im allgemeinen nicht geeignet, oberhalb von Zimmertemperatur die niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu trennen.

Abb.39 zeigt, daß mit einer Dünnschicht-Kapillarsäule dieses Trennproblem schnell gelöst werden kann. Allerdings reicht für die Trennung von Äthan-Äthylen bzw. Propan-Propylen die Selektivität des unpolaren Squalans in Trennsäule KB unter diesen Bedingungen nicht aus. Mit dieser Trennsäule wurden auch bei 40°C die Abbauprodukte von verschiedenen Gummisorten, die bei der Pyrolyse entstanden sind, erfolgreich getrennt. Damit konnten die verschiedenen Gummiarten identifiziert werden.

Säule KB konnte bei höheren Temperaturen auch für die Trennung von höhersiedenden Substanzen verwendet werden. Abb.40 zeigt die Trennung von einigen C₆-C₇-aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei 142°C.

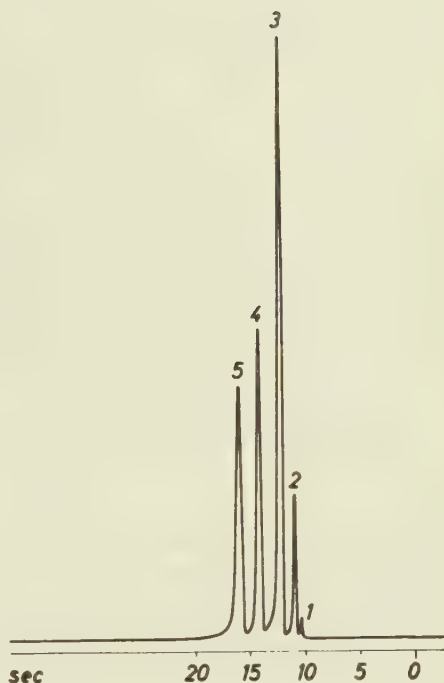


Abb.39 Trennung von niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen an Squalan

Trennsäule KB, L:30m, d_i:0,5mm, b:36mg Sterchamol+4mg Squalan pro Meter, TG:H₂, Δp:2,5Atm, Fc:77ml/min (23°C), T:62°C; Probe: 0,02ml, By-Pass:1:130; FID. Reihenfolge: (1)Methan, (2)Äthan-Äthylen, (3)Propan-Propylen, (4)i-Butan, (5)n-Butan.

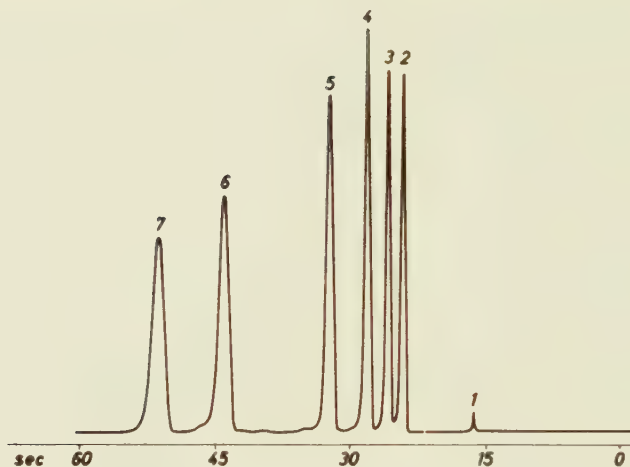


Abb.40

Trennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen an Squalan

Trennsäule KB, L:30,0m, d_N :0,5mm, b:36mg Sterchamol + 4,3mg Squalan pro Meter; TG:H₂, Δp :2,0Atm, Fc:31ml (20°C), T:142°C; Probe: 0,2 μ l, By-Pass:1:320, FID.
Reihenfolge: (1)Methan, (2)2-Methylpentan, (3)n-Hexan, (4)2,4-Dimethylpentan, (5)2-Methylhexan, (6)2,2,4-Trimethylpentan, (7)n-Octan.

b) Adsorptions-Kapillarsäulen

Mit Adsorptions-Kapillarsäulen können verschiedene Trennprobleme schnell gelöst werden, wie die Chromatogramme bei der Betrachtung der stationären Phase zeigen. Diese Säulen können nicht ohne weiteres mit den klassischen Kapillarsäulen verglichen werden, wie die Dünnschicht-Kapillarsäulen in der GLC (s. vorhergehenden Abschnitt), weil bei ihnen die stationäre Phase für dasselbe Trennproblem andere Betriebsbedingungen (höhere Temperatur) verlangt und ihre Selektivität unterschiedlich ist.

Im folgenden werden kurz das Kapazitätsverhältnis und die relative Bandenbreite bei mit graphitisiertem Ruß beschichteten Dünnschicht-Kapillarsäulen betrachtet. Die relative Bandenbreite wird, wie üblich, durch HETP ausgedrückt.

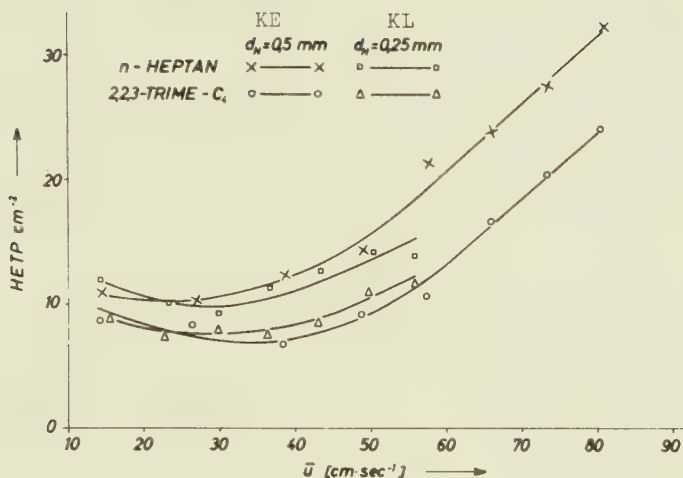


Abb.41

HETP gegen $\bar{u}$ bei Trennsäule KE und KL

Abb.41 zeigt das HETP - $\bar{u}$ - Diagramm von zwei mit graphitierter Ruß beschichteten Kapillarsäulen: Säule KE und Säule KL. Die Substanzen waren: 2,2,3-Trimethylbutan und n-Heptan. Die Messungen wurden bei 175°C mit Wasserstoff als Trägergas durchgeführt. Die Phasenverhältnisse (a) und Kapazitätsverhältnisse (k') und die aus ihnen berechneten Verteilungskoeffizienten (k) sind in der Tabelle XXI zusammengefaßt.

Tabelle XXI. Meßdaten von Dünnschicht-Kapillarsäulen mit Ruß CK 3 graph. bei 175°C.

Trennsäule	d_N [mm]	a	k'		k	
			2,2,3- Trime-C ₄	n-Heptan	2,2,3- Trime-C ₄	n-Heptan
KE	0,5	63	1,42	4,07	89,5	256
KL	0,25	60	1,60	4,5	96	270

Bemerkenswert ist, daß nach Abb.41 der Rohrdurchmesser bei den mit graphitierter Ruß beschichteten Kapillarsäulen wenig Einfluß auf die HETP-s hat. Diese Beobachtung steht im Gegen-

satz zu Theorie und Praxis der klassischen Kapillarsäulen und hängt vermutlich mit den kleinen Q-Werten (bei Trennsäule KL $Q = 0,21$) zusammen.

Die Phasenverhältnisse liegen erwartungsgemäß dicht nebeneinander, da die beiden Säulen mit derselben Suspension hergestellt wurden. Die Kapazitätsverhältnisse liegen günstig. Die Größe der Verteilungskoeffizienten entspricht denjenigen, die unter üblichen Bedingungen mit Trennflüssigkeiten erreicht werden.

In Tabelle XII werden die mit n-Heptan erhaltenen effektiven HETP(HEETP)-s von Trennsäule KE ($d_N: 0,5\text{mm}$, beschichtet mit graphitisiertem Ruß) und von Trennsäule KB ($d_N: 0,5\text{mm}$, Squalan/Sterchamol) bei verschiedenen linearen Strömungsgeschwindig-

Tabelle XXII. Veränderung der effektiven HETP-s mit der linearen Strömungsgeschwindigkeit

$\bar{u}$ [cm.s ⁻¹]	HETP [cm] 10	
	GLC Säule KB	GSC Säule KE
25	2,1	1,6
55	3,7	3,3
80	5,0	5,1

keiten verglichen. Bei Säule KB lag die Temperatur bei 80°C ($k' = 4,23$) und bei Säule KE bei 175°C ($k' = 4,07$). In beiden Fällen wurde Wasserstoff als Trägergas verwendet. Die HEETP-s sind bei kleineren linearen Strömungsgeschwindigkeiten bei der Adsorptions-Kapillarsäule besser; sie nehmen aber bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten stärker zu. Erfahrungsgemäß hängt dies auch mit der Permeabilität der Säulen zusammen. Sie weisen in diesem Falle große Unterschiede auf; Säule KB hat etwa eine fünfmal größere Permeabilität bei gleicher Nennweite als Säule KE (vergl.Tab.13).

2) Gepackte Dünnschicht-Säulen

Abb.12,18,22-25 und 27-30 zeigen Trennungen, die mit gepackten Dünnschicht-Säulen an verschiedenen stationären Phasen erzielt wurden. Die Analysenzeiten sind meistens kurz im Vergleich mit denen, die bei klassischen gepackten Säulen erreicht werden.

Die gepackten Dünnschicht-Säulen wurden mit neuen stationären Phasen sowohl in der GSC (graphitierter Ruß) als auch in der GAC (hochdisperses Metalloxyd mit Triäthylenglykol) verwendet. Auch in der GLC können gepackte Dünnschicht-Säulen eingesetzt werden. Abb.42 zeigt die Trennung einiger C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe mit zwei verschiedenen gepackten Trennsäulen:

(1) Die Säule ist mit einer herkömmlichen Sterchamol/Squalan-Packung versehen.

(2) Die Säule ist mit einer Dünnschicht-Packung versehen. Gemahlenes Sterchamol wurde mit Squalan imprägniert und an die Oberfläche von Glasperlen aufgetragen. Der Durchmesser der Glasperlen ist gleich dem der Sterchamolteilchen in der klassischen gepackten Säule (1). Die Squalanmenge ist in beiden Fällen etwa 15 Gew.-% bezogen auf den Porenkörper. Die Messungen wurden mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt.

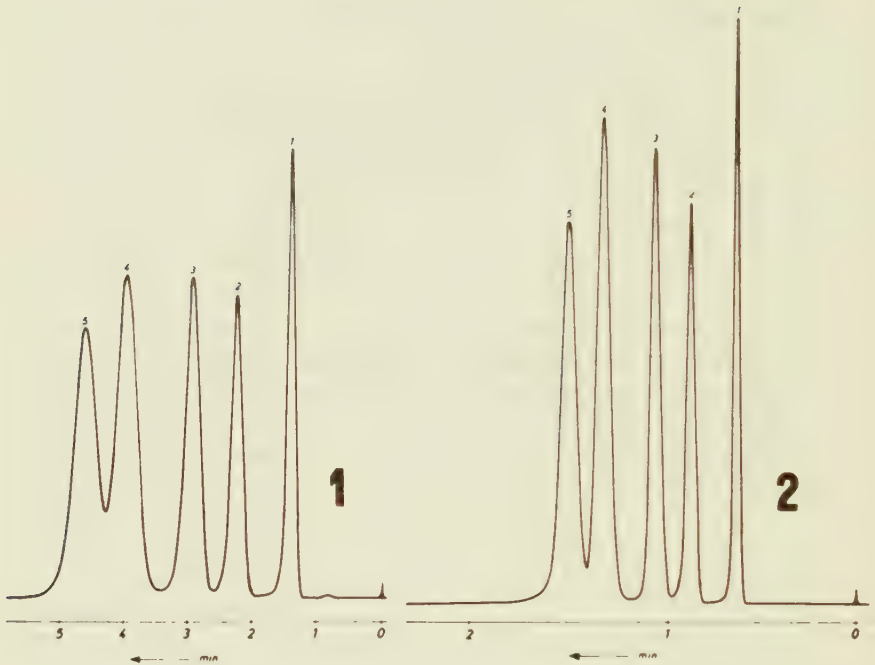


Abb.42

Trennung von Kohlenwasserstoffen an Squalan mit einer herkömmlich gepackten (1) und an einer mit beschichteten Glasperlen gefüllten (2) Säule.

Beide Säulen: $L: 2\text{m}$, $d_N: 2\text{mm}$; $T: 100^\circ\text{C}$, $TG: \text{Luft}$.

1) Füllung: Sterchamol ($d_p: 0,2-0,3\text{mm}$) + 15% Squalan.

$\Delta p: 1,5\text{Atm}$, $F_c: 36,4\text{ml/min}(20^\circ\text{C})$, Probemenge: $0,4\mu\text{l}$, By-Pass: 1:130, FID, $VA: 5 \cdot 10^{-11}\text{ A}$.

2) Trennsäule GI, Füllung: GPXI ($\phi: 0,2-0,3\text{mm}$), Schicht: 79% Sterchamol gemahlen, 7% Aerosil, 14% Squalan.

$\Delta p: 0,5\text{Atm}$, $F_c: 9,4\text{ml/min}(20^\circ\text{C})$, Probemenge: $0,4\mu\text{l}$, By-Pass: 1:266, FID, $VA: 6,4 \cdot 10^{-10}\text{ A}$.

Reihenfolge: (1) n-Heptan, (2) Methylcyclohexan, (3) 2,3,4-Tri-methylpentan, (4) 2,2,5-Trimethyl-pentan, (5) n-Octan.

Der Vergleich der beiden Chromatogramme zeigt, daß die Trennaufgabe mit der gepackten Dünnschicht-Säule in einem Drittel der Zeit und besser gelöst werden kann, als mit der klassischen gepackten Säule. Das gute Ergebnis ist in erster Linie auf die günstigen Strömungsverhältnisse (geordnete Packung) und Diffusionsverhältnisse (dünne, poröse Schicht) der Dünnschicht-Säule zurückzuführen.

Abb.43 zeigt HETP - $\bar{u}$ - Kurven gemessen mit einer gepackten Dünnschicht-Säule. Die Füllung besteht aus Glasperlen ($\phi:0,09-0,10$ mm), die mit $ZrO_2 + 2,5\%$ Triäthylenglykol beschichtet sind. Die Menge der Schicht beträgt 6,5% bezogen auf Glasperlen. Die Messungen wurden bei $100^\circ C$ mit Wasserstoff als Trägergas durchgeführt.

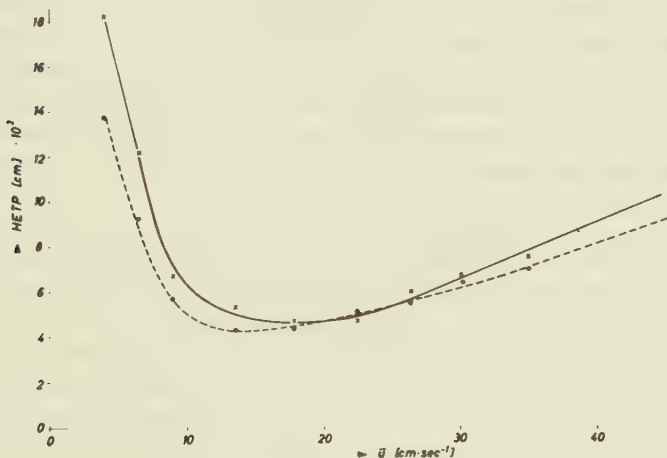


Abb.43 HETP gegen $\bar{u}$ bei einer gepackten Dünnschicht-Säule (Trennsäule GF).

Ausgezogene Linie: n-Heptan ($k' = 2,9$),
gestrichelte Linie: n-Pentan ($k' = 0,53$).

Die Größe der HETP-s entspricht derselben einer guten klassischen gepackten Säule. Die Lage des Minimums und die auch bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten geringe Steigung der HETP-s ermöglicht die Ausnutzung der guten Permeabilität

der Trennsäule. Bei anderen Systemen, z.B. Fe_2O_3 + TAG liegen die HETP - $\bar{u}$ - Kurven ähnlich. Die Menge der Trennflüssigkeit bezogen auf den aktiven Festkörper beeinflusst weitgehend die Bandenverbreiterung in der Säule.

Die mit den gepackten Dünnschicht-Säulen durchgeführten Versuche zeigen, daß bei ihnen die Kapazitätsverhältnisse niedriger als die der klassischen gepackten Säulen sind. Sie liegen abhängig von der stationären Phase und der Temperatur bei $k' = 0,5-20$.

E) Phasenverhältnis bei Dünnschicht-Trennsäulen

1) Dünnschicht-Kapillarsäulen in der GLC

GOLAY [95] hat erstmals vorgeschlagen, die Trennflüssigkeit bei Kapillarsäulen in einer porösen Schicht an der Rohrwand zu verteilen. Diese Säulen können dann als Kapillarsäulen betrachtet werden, bei denen die Oberfläche der Innenwand vergrößert wurde. Nach GOLAY [59] wird das Verhältnis der wirklichen Oberfläche zu der Oberfläche, die sich aus dem Innendurchmesser und Länge der Säule berechnet, Rauigkeitsfaktor (F) genannt.

Der Vergleich von Trennsäule KB mit den klassischen Kapillarsäulen zeigte, daß durch die Verteilung der Trennflüssigkeit an der porösen Schicht das Phasenverhältnis einer Kapillarsäule erhöht werden kann. Die mittlere Filmdicke wird dabei nicht größer und die Einwirkung der größer gewordenen relativen Bandenbreite auf die Trenngüte wird durch das größere Kapazitätsverhältnis (bestimmt durch das vergrößerte Phasenverhältnis) überkompensiert (vergl.Tab.XX).

In der Tabelle XXIII sind die berechneten Rauigkeitsfaktoren und die Phasenverhältnisse (bei einer festgelegten Filmdicke) von Modell-Dünnschicht-Kapillarsäulen, die durch die Beschichtung zweier Kapillarröhren (Innendurchmesser 0,25 und 0,50 mm) mit Festkörpern verschiedener spezifischer Oberfläche entstehen, zusammengefaßt. Es wurde angenommen,

daß die Beschichtung mit einer Suspension durchgeführt wird, die 10 Vol.-% Festkörper (Dichte $1,0 \text{ g/cm}^3$) enthält. Danach enthalten die Rohre von $d = 0,25 \text{ mm}$ etwa 5 mg, die Rohre von $d = 0,50 \text{ mm}$ etwa 20 mg Festkörper pro Meter. Bei der Berechnung der Phasenverhältnis-Werte wurde angenommen, daß sich die Flüssigkeit an der Oberfläche des Festkörpers als ein gleichmäßiger Film verteilt und eine Filmdicke von $0,1 \mu$ hat. Die Tabelle enthält die Menge der Trennflüssigkeit (Dichte $1,0 \text{ g/cm}^3$) pro Meter Trennsäule unter diesen Bedingungen. In der letzten Spalte sind die Innendurchmesser der klassischen Kapillarsäulen aufgeführt, die bei der zugrundegelegten Filmdicke ($0,1 \mu$) dasselbe Phasenverhältnis haben wie die Dünnschicht-Kapillarsäulen.

Die berechneten Werte zeigen, daß mit den Dünnschicht-Kapillarsäulen bei kleiner Filmdicke kleine Phasenverhältnisse erreicht werden können (vergl.Tab.II). Diese Werte können bei Filmdicke $0,1 \mu$ mit klassischen Kapillarsäulen nur unter extremen Bedingungen - sehr kleiner Innendurchmesser - erreicht werden. Die Menge der Trennflüssigkeit pro Meter wäre bei diesen Säulen sehr klein, und wegen der niedrigen Belastbarkeit müßten hohe apparative Anforderungen (Probeaufgabesystem, Detektor) gestellt werden. Außerdem ist die Permeabilität der Kapillarsäulen von kleinstem Durchmesser niedrig. Es muß allerdings bemerkt werden, daß bei diesen Säulen die relative Bandenbreite wegen des kleinen Innendurchmessers (vergl.Gl.13) klein ist und mit kurzen Säulen eine hohe Trenngüte erreicht werden kann. Die kurze Säulenlänge ist günstig für schnelle Analysen [62].

Wenn man diese Phasenverhältnis-Werte mit klassischen Kapillarsäulen von üblichem Innendurchmesser ($0,25\text{-}0,50 \text{ mm}$) erreichen will, muß die Filmdicke größer sein. In diesem Falle führt der lange Diffusionsweg in der Trennflüssigkeit zu großer relativer Bandenbreite.

Aus Tabelle XXIII ist ersichtlich, daß nach der Beschichtung mit einer Suspension - bei gleicher Filmdicke - das Phasenverhältnis vom Innendurchmesser des Rohres unabhängig ist.

Tabelle XXIII. Rauigkeitsfaktor (F), Phasenverhältnis (a) und Menge der Trennflüssigkeit pro Meter (b) bei Kapillarsäulen beschichtet mit Festkörpern verschiedener spezifischer Oberfläche.

Spez. Ober- fläche des Festkörpers [m ² /g]	Innendurchmesser 0,25 mm			Innendurchmesser 0,50 mm			Innen- durch- messer [mm]
	F [-]	a [-]	b [g/m]	F [-]	a [-]	b [g/m]	
ohne Festkörp.	1,00	625	7,85x10 ⁻⁵	1,00	1250	1,57x10 ⁻⁴	—
0,5	3,12	180	2,45x10 ⁻⁴	6,25	180	9,8x10 ⁻⁴	0,072
1,0	6,25	90	4,9x10 ⁻⁴	12,50	90	1,96x10 ⁻³	0,036
2,0	12,50	45	9,8x10 ⁻⁴	25,00	45	3,92x10 ⁻³	0,018
5,0	35,25	18	2,45x10 ⁻³	62,50	18	9,8x10 ⁻³	0,007
20,0	125,00	9	9,8x10 ⁻³	250,00	9	3,92x10 ⁻²	0,003

Der Berechnung wurden die folgenden Werte zugrundegelegt:

Suspension: 10 Vol.-% Festkörper (Dichte 1,0 g/cm³),

Filmdicke: 0,1 μ ,

Dichte der Trennflüssigkeit: 1,0 g/cm³.

Die letzte Spalte enthält die Innendurchmesser der klassischen Kapillarsäulen, die bei der festgelegten Filmdicke (0,1 μ) dasselbe Phasenverhältnis haben wie die Dünnschicht-Kapillarsäulen in derselben Reihe.

Die Menge der Trennflüssigkeit pro Längeneinheit und die Permeabilität sind beim größeren Innendurchmesser größer und die Beschichtung von weiteren Rohren kann leichter durchgeführt werden. Aus diesen Gründen wurden für die Herstellung von Dünnschicht-Kapillarsäulen meistens Rohre der Nennweite 0,5 mm verwendet.

Allerdings dienen die berechneten Werte in Tab.XXIII nur zur Orientierung, weil die wirksame mittlere Filmdicke (vergl.Gl.13) nicht nur von der spezifischen Oberfläche des Festkörpers, sondern auch von der Beschaffenheit (Porenverteilung usw.) des Festkörpers abhängig ist. Außerdem läßt sich die GLC nur mit Trägern von kleiner spezifischer Oberfläche betreiben; Bei großer spezifischer Oberfläche wird die Aktivität des Festkörpers merklich, und die wirksame Oberfläche kann von dem berechneten Wert bedeutend abweichen. Bei der Herstellung der Säule kann sich die Trennflüssigkeit z.B. an der Oberfläche der porösen Schicht anreichern, wodurch es zu ungleichmäßiger Verteilung kommt. Es führt zur Erhöhung der relativen Bandenbreite und zur Verschlechterung der Trenngüte.

Nach der Erfahrung kann die Trenngüte von flüssigkeitsimprägnierten Dünnschicht-Kapillarsäulen durch Konditionierung (vgl.S.27) gesteigert werden. Die Trennflüssigkeit wird dabei besser an der Oberfläche des Festkörpers verteilt, die wirksame mittlere Filmdicke und dadurch die relative Bandenbreite wird kleiner.

2) Dünnschicht-Kapillarsäulen in der GSC

Die mit graphitisiertem Ruß beschichteten Kapillarsäulen unterscheiden sich von den Kapillarsäulen der GLC in der Beschaffenheit der stationären Phase.

Die Adsorptions-Kapillarsäulen vereinigen die günstigen Strömungsverhältnisse (Permeabilität) der klassischen Kapillarsäulen, die günstigen Diffusionsverhältnisse (kurzer Diffusionsweg), die durch die dünne Schicht erreicht werden. Bei ihnen werden Adsorbentien als stationäre Phase verwendet, die bisher nur

evtl. bei gepackten Säulen Einsatz fanden. Bei diesen Säulen gibt es keine Trennflüssigkeit, die auch durch ihre Feinverteilung (mittlere Filmdicke) und Menge (Phasenverhältnis) auf die Trenngüte einwirkt. Die "Feinverteilung" der stationären Phase ist durch die Beschaffenheit (Porenverteilung) der verwendeten Adsorptionsmittel gegeben.

Das Phasenverhältnis bei Trennsäulen, die mit einem Adsorptionsmittel gefüllt sind, kann man auf die Porosität der Füllung zurückführen. Damit ergibt sich eine Möglichkeit, die Verhältnisse bei Adsorptions-Kapillarsäulen und gepackten Säulen bei gleicher stationärer Phase zu vergleichen.

Die wahre Porosität eines gepackten Rohres ist das Verhältnis des Gasraumvolumens zum Gesamtvolumen des Rohres und kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\beta = \frac{V_G}{V_G + V_L} = \frac{V_G}{V_G + \frac{g}{\rho}} = 1 - \frac{g}{V_V \rho} \quad (25)$$

Es bedeuten

β = wahre Porosität [-],

V_G = Gasraumvolumen [cm³],

$V_L = \frac{g}{\rho}$ = wahres Volumen des Festkörpers [cm³],

g = Menge des Festkörpers im Rohr [g],

ρ = wahre Dichte des Festkörpers [g/cm³],

$V_V = V_G + V_L$ = Gesamtvolumen des Rohres [cm³].

Die wahre Porosität ist nicht mit ϵ (vergl. Gl.23) zu verwechseln. ϵ bedeutet das Verhältnis des bewegten Gasvolumens zum Gesamtvolumen des Rohres und wird oft ebenfalls als Porosität (interparticle porosity) bezeichnet. Sie kann mit der letzten Form von Gl.25 ausgedrückt werden, wenn anstatt ρ das Raumgewicht (die mit Quecksilber gemessene Dichte) des Porenkörpers eingesetzt wird.

Das Phasenverhältnis einer Trennsäule, die ein Adsorbens enthält, wird auch als Verhältnis des Gasraumvolumens zum

Volumen der stationären Phase (Festkörpervolumen) definiert:

$$a = \frac{V_G}{V_L} = \frac{V_G \cdot \rho}{\xi} \quad (26)$$

Die wahre Porosität und das Phasenverhältnis hängen folgendermaßen zusammen

$$a = \frac{\beta}{1 - \beta} \quad (27)$$

$$\beta = \frac{a}{1 + a} \quad (28)$$

In Tabelle XXIV sind Porosität und Phasenverhältnis von einigen gefüllten Röhren und Dünnschicht-Kapillarsäulen aufgeführt. Unter den gefüllten Röhren sind zwei, die mit den in der Gaschromatographie üblichen Trägern (Glasperlen, Chromosorb) gepackt sind. Zum Vergleich mit den Dünnschicht-Kapillarsäulen, bei denen die Schicht aus graphitisiertem Ruß besteht, wurde ein Rohr durch Schütteln mit Ruß CK 3 graph. lose gefüllt und die wahre Porosität festgestellt. Die Porositätsangabe für den gepreßten graphitisierten Ruß wurde der Literatur entnommen. Die Porosität der Kapillarsäulen wurde aus der Menge des graphitisierten Rußes und aus dem Gasraumvolumen berechnet.

Tabelle XXIV. Porosität und Phasenverhältnis

	Füllkörper bzw. Trennsäule	β	a	Literatur
gepackte Röhre	Glaskügelchen	0,37	-	63
	Ruß graph. gepreßt	0,54	1,17	89
	Chromosorb P	0,78	3,55	63
	Ruß graph. lose	0,81	4,26	+)
Kapillarsäulen	Ruß graph. in Säule KGI	0,945	18,3	+)
	Ruß graph. in Säule KGII	0,96	24,0	+)
	Ruß graph. in Säule KGIII	0,97	35,4	+)
	Ruß graph. in Säule KGIV	0,99	80,0	+)

+) eigene Messungen

Die Werte in Tab.XXIV zeigen, daß das Phasenverhältnis bei den Dünnschicht-Kapillarsäulen mit graphitisiertem Ruß um einen Faktor von 4-20 größer ist als bei dem Rohr, das lose mit graphitisiertem Ruß gefüllt ist und etwa 15-70 mal größer ist als bei dem Rohr, das mit gepresstem graphitierten Ruß gepackt ist. Wenn diese, mit graphitisiertem Ruß gepackten Rohre als Trennsäulen wegen der undefinierten Strömungsverhältnisse und schlechter Permeabilität in der Gaschromatographie keine Verwendung finden, sind die Zahlen geeignet, das Phasenverhältnis der Adsorptions-Kapillarsäulen mit dem der gepackten GSC-Säulen zu vergleichen.

Die Dünnschicht-Kapillarsäulen können in dieser Hinsicht als gepackte Säulen betrachtet werden, bei denen die Porosität der Packung sehr groß ist, da der Festkörper nur als eine poröse Schicht an der Wand hängt.

Die gepackten Kapillare haben eine höhere Porosität [64], infolgedessen eine größere Permeabilität als die klassischen gepackten Säulen. Sie dürften hinsichtlich des Phasenverhältnisses zwischen den gepackten Säulen und den Dünnschicht-Kapillarsäulen liegen.

Bei dieser Gelegenheit wird erwähnt, daß die Porosität außer zum Zusammenhang mit dem Phasenverhältnis zu einer weiteren charakteristischen Größe der Trennsäulen führt.

Der Quotient ϵ/β gibt das Verhältnis des bewegten Gasvolumens in der Trennsäule zum Gasraumvolumen an. Bei gepackten Trennsäulen kann β aus dem Raumgewicht und der wahren Dichte des Porenkörpers, ϵ aus der Permeabilität der Trennsäule berechnet werden. Das Verhältnis ϵ/β liegt bei den klassischen gepackten Säulen bei 0,5-0,6 (vergl.Tab.XXV), bei den gepackten Kapillarsäulen - entsprechend ihrer höheren Permeabilität - etwas höher.

Bei der Betrachtung der Permeabilität der Dünnschicht-Kapillarsäulen wurde schon darauf hingewiesen, daß bei gleichmäßiger Schicht Q (vergl.Tab.XIII) das Verhältnis des bewegten Gasvolumens zum Gasraumvolumen ausdrückt. Die Beschichtung der hergestellten Trennsäulen - wie es auf andere Weise auch festgestellt wurde - war meist nicht gleichmäßig. Man kann nur abschätzen,

daß das Verhältnis der beiden Gasvolumina in den Dünnschicht-Kapillarsäulen bei 0,7-0,9 liegt. Bei der Beschichtung von Glasperlen wird die Schicht - wegen der mechanischen Bearbeitung - meistens dünner und ihre Porosität kleiner als bei den Dünnschicht-Kapillarsäulen. Das Verhältnis ϵ/β liegt demzufolge bei den gepackten Dünnschicht-Säulen im allgemeinen höher. In den klassischen Kapillarsäulen und Glasperlensäulen nimmt das ganze Gasvolumen an der Strömung teil, infolgedessen ist das Verhältnis gleich eins.

3) Gepackte Dünnschicht-Säulen in der GLC

Die gepackten Dünnschicht-Säulen in der GLC können als Dünnschicht-Glasperlensäulen - per analogiam der Dünnschicht-Kapillarsäulen - betrachtet werden. Die Trennflüssigkeit wird bei ihnen nicht an der Oberfläche der kompakten Glaskügelchen, sondern in einer daran haftenden porösen Schicht verteilt.

Die Glasperlensäulen können - wie die klassischen Kapillarsäulen - nur wenig Trennflüssigkeit in Form eines dünnen Films enthalten, weil die zur Verfügung stehende Oberfläche klein ist. Dadurch ist bei ihnen das Phasenverhältnis hoch (vergl. Tab. II). Bei größeren Mengen läuft die Trennflüssigkeit an den Kontaktpunkten zusammen [92]. Außerdem entsteht - wie bei den klassischen Kapillarsäulen - bei größerer Filmdicke durch den langen Diffusionsweg in der flüssigen Phase eine bedeutende Bandenverbreiterung.

Das große Phasenverhältnis wirkt sich auf die Trenngüte ungünstig aus, weil bei den üblichen Trennflüssigkeiten und Betriebsbedingungen das Kapazitätsverhältnis klein ist. Daher konnten die Glasperlensäulen eigentlich nur für die Analyse von hochsiedenden Substanzen bei niedriger Temperatur [32] erfolgreich eingesetzt werden, wobei das Kapazitätsverhältnis durch den großen Verteilungskoeffizienten hoch ist.

Die Beschichtung der Glasperlen ruft einen ähnlichen Effekt hervor, wie die Beschichtung der Kapillarrohre und kommt einem Aufrauen der Oberfläche gleich. Unter Beibehaltung der günstigen

Strömungsverhältnisse (kugelförmige Packung) und Diffusionsverhältnisse (dünne poröse Schicht, kleine mittlere Filmdicke) wird das Phasenverhältnis (Kapazitätsverhältnis) der Glasperlensäule erhöht und damit eine bessere Trenngüte erzielt. Für diese Säulen gelten auch die Überlegungen, die bei den Dünnschicht-Kapillarsäulen betreffend Rauigkeitsfaktor, Auswirkung der spezifischen Oberfläche des Festkörpers und Erhöhung des Phasenverhältnisses bzw. der Trennflüssigkeitsmenge pro Längeneinheit gemacht wurden.

4) Gepackte Dünnschicht-Säulen in der GSC

In Tabelle XXV werden die charakteristischen Daten zweier Modell-Trennsäulen für die GSC verglichen. Die erste ist eine klassische gepackte Säule, gepackt mit einem Porenkörper. Der Berechnung wurden bei dem Adsorbens die folgenden Größen zugrundegelegt: spezifische Oberfläche: $70 \text{ m}^2/\text{g}$, $\beta = 0,70$, $\epsilon = 0,40$, Dichte $\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3$. Die zweite Säule ist eine gepackte Dünnschicht-Säule. Ihre Füllung besteht aus Glasperlen, die mit demselben Adsorbenten beschichtet sind. Es wurde angenommen, daß 6 Vol.-% der Glasperlen durch den Adsorbenten ersetzt werden und die Porosität der Glasperlen-Packung $\beta = \epsilon = 0,38$, die Dichte des Glases $2,4 \text{ g/cm}^3$ ist.

Die Werte in Tabelle XXV zeigen, daß durch Aufbringen des Adsorbenten auf die Oberfläche der Glaskügelchen eine Trennsäule hergestellt werden kann, die im Vergleich mit der klassischen gepackten Säule ein größeres Phasenverhältnis (Faktor 13) hat. Dieses Phasenverhältnis ($\alpha' = 30$) kann auch bei Dünnschicht-Kapillarsäulen erreicht werden (vergl. Tab. XXIV). Die Menge des Adsorbenten - und damit die adsorbierende Oberfläche pro Volumeneinheit der Trennsäule - wird kleiner (Faktor 16).

Tabelle XXV. Vergleich einer klassischen gepackten Säule
und einer gepackten Dünnschicht-Säule in der GSC

	Ein- heiten	klass. gepackte Säule	gepackte Dünnschicht- Säule
Wahre Porosität des Adsorbenten (β)	[-]	0,70	0,967 +)
Verhältnis des bewegten Gas- volumens zum Säulenvolumen (ϵ)	[-]	0,40	0,38
Verhältnis des bewegten Gas- volumens zum Gasraumvolumen	[-]	0,57	0,965
Phasenverhältnis (a)	[-]	2,33	30
Oberfläche des Adsorbenten pro Volumeneinheit der Trennsäule	[m ² /cm ³]	50,4	3,12

Die zugrunde gelegten Größen:

wahre Dichte des Adsorbenten und des Glases: 2,4 g/cm³,
spezifische Oberfläche des Adsorbenten: 70 m²/g.

+) Das Volumen des kompakten Glases wurde vom Säulenvolumen
abgezogen.

F) Bemerkung zur GSC mit Dünnschicht-Trennsäulen

Bei der Erörterung der Gas-Festkörper-Chromatographie wurde
erwähnt, daß diese Technik hauptsächlich für die Trennung der-
jenigen Substanzen geeignet war, die weit unter der Betriebs-
temperatur der Trennsäule siedend. Die bisherigen Versuche, auch
höhersiedende und polare Substanzen durch die GSC zu trennen,
wurden mit den zur Verfügung stehenden gekörnten Adsorbenten
und mit klassischen gepackten Säulen durchgeführt. Bei diesen
Substanzen waren die Retentionszeiten lang und die Banden un-
symmetrisch (Schwanzbildung) und bei höheren Temperaturen
traten katalytische Effekte auf. Man dachte, durch die Modi-
fizierung der Oberfläche des Festkörpers eine stationäre Phase
herzustellen, an der bei guter Trennwirkung symmetrische
Elutionsbanden und kurze Retentionszeiten unter den üblichen

Betriebsbedingungen erhalten werden könnten. Die Ergebnisse waren nur teilweise befriedigend.

Bei der Betrachtung der stationären Phase wurden Chromatogramme gezeigt, die mit höhersiedenden und polaren Substanzen an einem Festkörper (graphitierter Ruß) erhalten wurden. Die Retentionszeiten waren dabei kurz, und die Chromatogramme bestanden aus symmetrischen und quasi symmetrischen Banden. Die Betriebstemperatur lag oft nicht höher als der Siedepunkt der zu analysierenden Substanzen. Ähnliche Chromatogramme wurden an Metalloxyden mit wenig Trennflüssigkeitszusatz in der GAC erhalten.

Im folgenden soll die Ursache für diese Ergebnisse kurz im Zusammenhang mit der stationären Phase, der Säulenkonstruktion und der Apparatur diskutiert werden.

a) Die Dünnschicht-Technik ermöglicht, pulverförmige Adsorbenten für die Gaschromatographie einzusetzen und erhöht dadurch die Auswahl an stationären Phasen. Es können Adsorptionsmittel aus- gesucht werden, die eine homogenere Oberfläche besitzen als die bisher allgemein verwendeten. Bei ihnen liegt dann die obere Konzentrationsgrenze, bei der die Adsorptionsthermen noch als linear betrachtet und dadurch symmetrische Banden erhalten werden können, höher. Die Verwendung von Ruß und hochdispersen Metalloxyden bzw. hochdisperssem Siliziumcarbid scheint besonders günstig zu sein, weil diese Stoffe bei der Herstellung als kleine, kugelförmige und porenfreie Teilchen anfallen. Ihre Oberfläche - praktisch die geometrische Oberfläche - ist homo- gener als die der herkömmlichen Adsorptionsmittel (Porenkörper), deren Herstellung weniger gut kontrolliert werden kann. Die Homogenität der Oberfläche der pulverförmigen Stoffe kann noch durch Behandlung (beim Ruß durch Graphitieren) weiter erhöht werden. Diese Körper können in klassischen gepackten Säulen nicht verwendet werden.

b) Die Retentionszeit in einer Trennsäule hängt von der linearen Strömungsgeschwindigkeit und vom Kapazitätsverhältnis ab. Die gute Permeabilität der Dünnschicht-Trennsäulen ermöglicht, beim üblichen Druckabfall auch bei höheren Temperaturen

lineare Strömungsgeschwindigkeiten zu erreichen, die bei den klassischen gepackten Säulen nicht möglich sind. Die hohe lineare Strömungsgeschwindigkeit kann auch ausgenutzt werden, da durch die dünne Schicht der stationären Phase (kurzer Diffusionsweg) die relative Bandenbreite auch bei höheren Geschwindigkeiten klein bleibt.

Das Kapazitätsverhältnis für eine Substanz bei einem gegebenen Adsorbenten hängt von der Temperatur und vom Phasenverhältnis ab. Das Phasenverhältnis der Dünnschicht-Trennsäule ist, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, größer als das der klassischen gepackten Säulen. Dies ermöglicht, das günstige Kapazitätsverhältnis ($k' = 1-3$) auch bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen. Dadurch werden die Retentionszeiten kurz, und es kann verhindert werden, daß störende katalytische Effekte auftreten, die bisher auch ein Hinderungsgrund für die Verbreitung der GSC waren.

c) Wegen der meistens verwendeten unempfindlichen Wärmeleitfähigkeitszelle ist bei den klassischen gepackten Säulen die Konzentration der Substanz im Trägergas so hoch, daß dadurch die obere Konzentrationsgrenze, bei der die Adsorptionsisotherme noch als linear betrachtet werden kann, überschritten wird. Es führt zur Schwanzbildung, die die Trennung erschwert.

Die Dünnschicht-Trennsäulen werden an einen Gaschromatographen angeschlossen, der die Aufgabe (By-Pass-System) und die Anzeige (Flammenionisationsdetektor) von kleinen Substanzmengen ermöglicht. Die Konzentration der Substanz ist um einen Faktor 10^{-2} bis 10^{-3} kleiner als bei den klassischen gepackten Säulen, wenn sie an eine übliche Wärmeleitfähigkeitszelle angeschlossen sind. Wie die aufgeführten Chromatogramme zeigen, kann in diesem Konzentrationsbereich an Adsorbenten auch bei höhersiedenden Substanzen lineare Gaschromatographie (symmetrische Banden) betrieben werden.

Die Erweiterung des Anwendungsbereiches der GSC auf die Analyse von polaren und hochsiedenden Substanzen durch die Dünnschicht-

Trennsäulen ist also zurückzuführen:
auf Verwendung von neuen stationären Phasen;
auf die neuartige Form der stationären Phase als dünne Schicht, auf das relativ große Phasenverhältnis und gute Permeabilität dieser Säulen;
auf die kleine Substanzkonzentration im Trägergas (kleine Probemengen).

G) Belastbarkeit der Dünnschicht-Trennsäulen

Die Dünnschicht-Trennsäulen sind aus den klassischen Kapillarsäulen und aus den Glasperlensäulen hervorgegangen. Diese Säulen haben eine kleine Belastbarkeit, daher müssen sie an hochempfindliche Detektoren angeschlossen werden. Die Belastbarkeit der klassischen Kapillarsäulen liegt etwa bei 10^{-7} g für eine Komponente. Ähnliche Werte gelten für die mit wenig (0,02-0,2 %) Trennflüssigkeit beladenen Glasperlensäulen.

1) Dünnschicht-Kapillarsäulen

Die Belastbarkeit von Dünnschicht-Kapillarsäulen wurde sowohl in der GLC als auch in der GSC untersucht. In der Tab.XXVI sind die bei verschiedenen Probemengen gemessenen Bandenbreiten bei Trennsäule KB aufgeführt. Es wurde ein Gemisch von 33 Vol.-% n-Pentan und 66 Vol.-% n-Hexan aufgegeben.

Analysenbedingungen: T:40°C, TG:H₂, Δp:2,0Atm, Fc:34ml/min(20°C).

Tab.XXVII zeigt die Veränderung der Bandenbreite mit der Probemenge bei einer mit graphitisiertem Ruß beschichteten Kapillarsäule (Trennsäule KGIII). Die Probe bestand aus Methanol, Äthylacetat und n-Hexan. Analysenbedingungen: T:200°C, TG:H₂, Δp:2,0Atm.

Tabelle XXVI. Bandenbreite als Funktion der Probemenge bei Trennsäule KB

Probemenge [ml]	Bandenbreite [mm]	
	n-Pentan	n-Hexan
$3,3 \times 10^{-7}$	12,1	29,2
$6,6 \times 10^{-7}$	12,0	29,0
$3,3 \times 10^{-6}$	11,8	28,5
$6,6 \times 10^{-6}$	11,8	28,5
$1,3 \times 10^{-5}$	12,5	28,5
$3,3 \times 10^{-5}$	13,0	31
$6,6 \times 10^{-5}$	15,0	35
$1,0 \times 10^{-4}$	16,5	39
$2,0 \times 10^{-4}$	19,0	46
$4,0 \times 10^{-4}$	24,0	60

Tabelle XXVII. Veränderung der Bandenbreite mit der Probemenge bei Trennsäule KG III

Probemenge [ml]	Bandenbreite [mm]		
	Methanol	Äthyl- acetat	n-Hexan
$3,1 \times 10^{-7}$	5,0	7,7	8,2
$3,1 \times 10^{-6}$	4,0	6,5	7,8
$6,2 \times 10^{-6}$	3,5	4,2	7,5
$1,54 \times 10^{-5}$	4,0	4,5	8,0
$7,2 \times 10^{-5}$	4,5	7,0	11,0

Bei allen beiden Säulen tritt praktisch erst dann eine Verbreiterung der Banden auf, wenn die Probemenge etwa 10^{-5} g übersteigt. Damit liegt die Belastbarkeit dieser Säulen etwa 1-2 Größenordnungen höher als die der klassischen Kapillarsäulen. Es ist bemerkenswert, daß in beiden Fällen bei Erhöhung der Probemenge die Bandenbreite ein Minimum durchläuft. Der Effekt ist allerdings klein. Bei der mit Squalan imprägnierten Säule liegt das Optimum bei $3,3-6 \cdot 10^{-6}$ ml und bei der mit graphitisiertem Ruß beschichteten Kapillare bei $6,2 \cdot 10^{-6}$ ml. Diese Beobachtung widerspricht der allgemeinen Auffassung, wonach die Bandenbreite bzw. die relative Bandenbreite (HETP) mit der Probemenge zunimmt. Allerdings haben bereits BETHEA und SMUTZ [90] gleichfalls über eine optimale Probemenge berichtet.

2) Gepackte Dünnschicht-Säulen

Die Belastbarkeit der Trennsäule GF ($ZrO_2 + 2,5\%$ TAG) wurde mit einer Probe bestehend aus n-Pentan und Toluol (1:4 Volumenverhältnis) untersucht. Analysenbedingungen: $T: 100^\circ C$, $TG: H_2$, $\Delta p: 2,0$ Atm, $F: 27$ ml/min ($20^\circ C$).

Tabelle XXVIII. Veränderung der Bandenbreite und der Retentionszeit mit der Probemenge bei Trennsäule GF

Probengröße [ml]	n-Pentan		Toluol	
	t_R [mm]	w [mm]	t_R [mm]	w [mm]
$1,35 \cdot 10^{-6}$	111	7,0	390	24,5
$2,7 \cdot 10^{-6}$	115	7,2	388	25,0
$6,6 \cdot 10^{-6}$	112	7,0	384	26,8
$1,35 \cdot 10^{-5}$	112	7,1	378	30,0
$1,0 \cdot 10^{-4}$	126	8,0	389	35,0
$2,0 \cdot 10^{-4}$	126	7,6	375	41
$5 \cdot 10^{-4}$	120	7,9	349	-
$1,0 \cdot 10^{-3}$	124	7,0	340	-
$2,5 \cdot 10^{-3}$	118	7,2	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	124	9,6	-	-

Die Ergebnisse zeigt Tabelle XXVIII. Für Toluol liegt die Belastbarkeitsgrenze bei etwa 1×10^{-6} ml wie bei den Dünnschicht-Kapillarsäulen. Bei n-Pentan tritt erst über $2,5 \times 10^{-3}$ ml eine bedeutende Bandenverbreiterung ein.

Etliche gepackte Dünnschicht-Säulen ($d_N: 4 \text{ mm}$) wurden an eine gewöhnliche Wärmeleitfähigkeitszelle angeschlossen. Die HETP-s sind schon bei Probemengen von $2,0 \times 10^{-4}$ ml mit einem Faktor 2-10 schlechter als bei dem Flammenionisationsdetektor. Bei zunehmender Probengröße steigt die HETP langsam und fast linear an.

H) Lebensdauer und Reproduzierbarkeit

Trennsäule KB (Dünnschicht-Kapillare mit Squalan/Sterchamol) und Trennsäule KE (Dünnschicht-Kapillare mit graph.RuB) wurden 10 Monate hindurch wiederholt für verschiedene Trennaufgaben eingesetzt. Durch mechanische Einwirkungen hat sich die Permeabilität der Säulen verschlechtert. Bei der Wiederholung derselben Analyse konnten die Trenngüte und die relativen Retentionswerte innerhalb $\pm 3\%$ reproduziert werden.

Die Dünnschicht-Kapillarsäulen verlangen eine schonende Behandlung, weil sich durch mechanische Einwirkung die Permeabilität der Säule verändern kann. Sonst ist die Lebensdauer der Dünnschicht-Kapillarsäulen mindestens so gut wie die der klassischen Kapillarsäulen

Die Reproduzierbarkeit der Messungen und Reproduzierbarkeit der Herstellung sind wichtige Voraussetzungen für die Brauchbarkeit einer Trennsäule. Die Reproduzierbarkeit der Trennsäulenherstellung ist in erster Linie eine technologische Frage. Da es wichtiger erschien, die Verwendung der Technologie auf verschiedene Modelle zu untersuchen als bis zur völligen Reproduzierbarkeit die Herstellung einer bestimmten Trennsäule auszuarbeiten, stehen über die Reproduzierbarkeit der Trennsäulen relativ wenig Angaben zur Verfügung.

Es wurden drei Trennsäulen nach der Vorschrift für Trennsäule KE hergestellt. Die relativen Retentionswerte ließen sich innerhalb $\pm 4\%$ reproduzieren; die Permeabilität der einzelnen Säulen zeigte Unterschiede bis zu 30%.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit gegebenen Dünnschicht-Säulen hat W.-R. MARX im Rahmen seiner Diplomarbeit [91] untersucht. Es wurden mit Trennsäulen KF und KL quantitative Messungen durchgeführt, wobei als Probe Mischungen von aliphatischen Heptanisomeren bzw. von halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufgegeben wurden. Die mit dem schnellen automatischen Digital-Integrator erzielten Meßwerte waren im allgemeinen auf $\pm 1,0\%$ reproduzierbar.

I) Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Technologie der Dünnschicht-Trennsäulen auszuarbeiten und ihre charakteristischen Eigenschaften zu untersuchen. Es konnte dabei nur ein kleiner Teil der Anwendungsmöglichkeiten geprüft werden. Im folgenden wird auf sie kurz hingewiesen.

Es soll vorausgeschickt werden, daß ein besonderer Vorteil der Dünnschicht-Trennsäulen im Vergleich zu den klassischen Kapillarsäulen und Glasperlensäulen in ihrer höheren Lebensdauer liegen kann. Die Verteilung der Trennflüssigkeit in der porösen Schicht kann zur Stabilisierung der Feinverteilung der flüssigen Phase und dadurch zur Verlängerung der Lebensdauer führen. Mit einem stabilen Adsorbenten (z.B. graphitisiertem Ruß) könnten die Dünnschicht-Trennsäulen in der GSC eine bisher nicht erreichte hohe Lebensdauer haben. Die Menge der stationären Phase pro Längeneinheit ist bei den Dünnschicht-Trennsäulen größer als bei den klassischen Kapillarsäulen und Glasperlensäulen. Die daraus folgende höhere Belastbarkeit ermöglicht, mit diesen Säulen Spurenanalysen durchzuführen. Die Verwendung von einem Adsorbenten als stationäre Phase ist in diesem Falle besonders günstig, weil die Empfindlichkeit des Detektors voll ausgenutzt werden kann, da keine flüchtige Trennflüssigkeit vorliegt.

Die Volumengeschwindigkeit des Trägergases ist bei den Dünnschicht-Trennsäulen relativ hoch. Diese Säulen könnten mit empfindlichen Wärmeleitfähigkeitszellen - von sehr kleinem Totvolumen - ohne Verlust an Trenngüte betrieben werden. Solche Detektoren sind erst in der letzten Zeit auf den Markt gekommen und ihre Kombination mit diesen Säulen könnte zu leistungsfähigen Gaschromatographen führen ohne den apparativen Aufwand der Ionisationsdetektoren.

Die Dünnschicht-Trennsäulen in der GSC können in der temperaturprogrammierten Gaschromatographie zu Bedeutung gelangen, da sie keine Trennflüssigkeit enthalten, deren Dampfdruck oder Temperaturempfindlichkeit Schwierigkeiten bereiten würde.

Durch die große Auswahl an pulverförmigen Stoffen können weitere neue stationäre Phasen für die Gaschromatographie (wie z.B. die bisher vernachlässigten Ionenaustauscher) eingesetzt werden, die in der GSC und GAC neue Möglichkeiten erschließen. Wegen der Verteilung der Trennflüssigkeit in der porösen Schicht entfällt das Problem der Benetzbarkeit der Innenwand des Kapillarrohres, und es können polare Trennflüssigkeiten verwendet werden. Dabei bleibt die Frage eines auch für polare Substanzen inerten Trägers zu lösen.

Wegen seiner außerordentlichen Stabilität kann der graphitierte Ruß bei der Hochtemperaturgaschromatographie und bei der Analyse von anorganischen Verbindungen eine brauchbare stationäre Phase sein.

Bei der Beschichtung der Glasperlen muß die Oberfläche des pulverförmigen Festkörpers nicht verändert werden. Diese Methode kann also für die gaschromatographische Untersuchung von pulverförmigen Stoffen die technische Grundlage bilden. Außerdem könnte sie bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen adsorbierter Flüssigkeit und Festkörperoberfläche verwendet werden.

Bei der zukünftigen analytischen Anwendung der gepackten Dünnschicht-Säulen kann ihre einfache Herstellungsweise und die für schnelle Analysen günstige Konstruktion eine Rolle spielen. In allerletzter Zeit hat BOMBAUGH [99] durch Auftragen von gemahlenem Molekularsieb auf Chromosorb leistungsfähige Trennsäulen hergestellt, die als eine Art gepackte Dünnschicht-Säulen betrachtet werden können.

Außerhalb der Gaschromatographie kann die Verwendung eines aktiven Festkörpers als poröse Schicht auf einer Metallunterlage (Kügelchen) in der heterogenen Katalyse eine Rolle spielen.

III. T E I L

EXPERIMENTELLE ANGABEN

A) Gaschromatographische Apparatur

Die verwendete Apparatur ist mit einem Flammenionisationsdetektor, mit einem Probenteiler (By-Pass) für die Aufgabe von kleinen Probemengen und mit einem "schnellen" Kompensations-schreiber ausgerüstet. Sie wurde auf Grund der Erfahrungen von HALÁSZ und SCHREYER [54] bzw. HALÁSZ und SCHNEIDER [94,98] aufgebaut.

Abb.44 zeigt das Schema der Anlage. Die zu analysierende Probe wird mit einer Spritze durch eine "Viton"-Scheibe⁺) in den Trägergasstrom eingeführt (1) und in der Metallspirale (2) verdampft, die auf der Trennsäulentemperatur gehalten wird. Der Trägergasstrom mit der Probe wird geteilt (By-Pass). Der größere Teil wird durch die Kühlspirale aus Kupfer (17), über zwei Regulierventile (21,22) und die nasse Gasuhr⁺⁺) (23) in die Luft geleitet. Ein Bruchteil der eingespritzten Probe gelangt in die Trennsäule (3), die sich in einem Luftthermostat befindet. Die Thermostatemperatur kann zwischen 50-400°C mit $\pm 0,1^\circ\text{C}$ Genauigkeit eingestellt werden. Das Ende der Trennsäule ist an den Flammenionisationsdetektor (6) angeschlossen. Der Innendurchmesser der Platindüse (4) beträgt 0,4 mm, der Abstand der Gegenelektrode (5) 5 mm. Als Brenngas für die FID wurde Wasserstoff reinst (7), als Spülgas Sauerstoff (8) verwendet. Die Gase wurden vor dem Eintritt in die Apparatur mit Aktivkohle-Patronen (9) gereinigt. Die zugeführte Brenngasmenge wurde mittels eines Präzisionsdruckminderventils⁺⁺⁺) (11) und Manometers (14), die vor einer thermostatischen Drossel liegen, eingestellt. Die Geschwindigkeit des Heizgases liegt normalerweise bei 20 cm³/min. Die Strömungsgeschwindigkeit vom Sauerstoff wurde mit dem Regulierventil (10) und dem Rotameter⁺⁺⁺⁺) (16) auf 500 ml/min eingestellt.

⁺) Viton A Elastomer, Du Pont, U.S.A.

⁺⁺) Elster und Co. A.G., Mainz

⁺⁺⁺) Negretti and Zamba Ltd., England

⁺⁺⁺⁺) Rota Werke, Oeflingen (Baden)

DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE APPARATUR

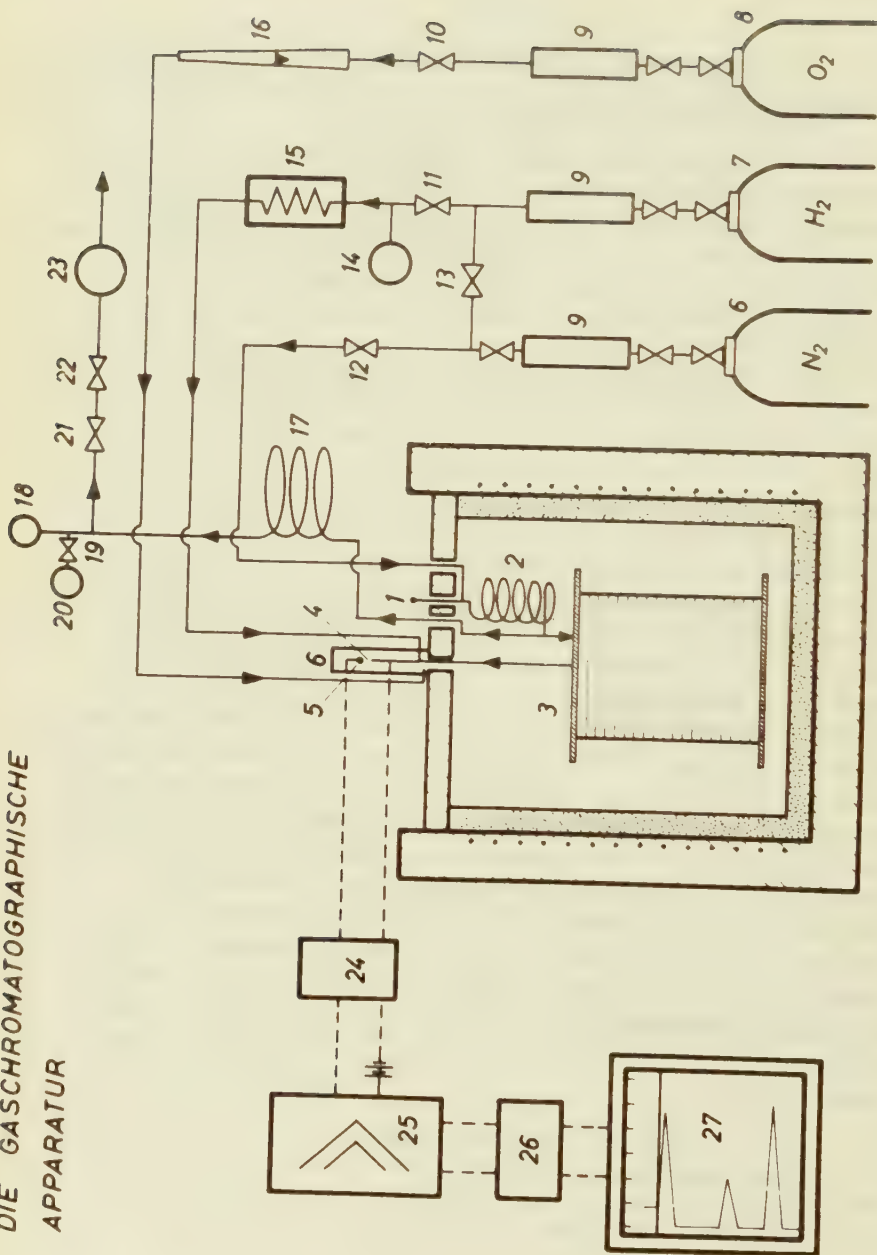


Abb. 44

Das Trägergas (6 oder 7) wird ebenfalls mit einer Patrone, gefüllt mit Aktivkohle (9), gereinigt. Die Einstellung vom Säulendruck erfolgt mit einem Präzisionsdruckminderventil und mit dem Feinmessungsmanometer 0,0-4,0 atü⁺) (18) bzw. bei niedrigerem Druck mit dem Feinmessungsmanometer 0,0-0,6 atü⁺) (20). Das empfindlichere Manometer wird bei höherem Druck durch Ventil (19) abgetrennt. Die Gleichspannung zwischen den Elektroden im Flammenionisationsdetektor beträgt 80 V. Die Düse liegt an der Erde. Der Ionenstrom wird mit einem Gleichstromverstärker P 24⁺⁺) (25) verstärkt. Zwischen Detektor und Verstärker liegt ein Nullstromkompensator (24). Die vom Verstärker abgegebene Meßspannung wurde mit einem Spannungsteiler (26) unterteilt und dem Schreiber (27) zugeführt. Der 2 m V-Kompensationsschreiber "Speedomax"⁺⁺⁺) (27) hat eine Vollausschlagzeit von 0,3 Sekunden.

Bei einigen Messungen wurde ein Gaschromatograph, ausgerüstet mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle und einem 2,5 m V-Kompensationsschreiber, verwendet. Diese Apparatur wurde in der Dissertation von WEGNER [44] beschrieben.

B) Durchführung und Auswertung der Messungen

Probe:

Die Substanzgemische wurden größtenteils selbst hergestellt. Für die flüssigen Proben wurden Eichsubstanzen der Firmen Merck AG und Phillips Petroleum Co. (U.S.A.) oder Chemikalien "pro analysi"-Qualität verwendet. Bei einigen Versuchen wurden Substanzgemische aufgegeben, die durch die Firma "Scholven Chemie AG" zur Verfügung gestellt wurden.

Probeaufgabe:

Die Probeaufgabe bei Flüssigkeiten erfolgte mit einer Mikroliterspritze Typ Nr.701⁺⁺⁺⁺), bei Gasen mit einer Tuberkulinspritze. Bei jedem Chromatogramm sind die eingespritzten Problemengen in µl und das By-Pass-Verhältnis angegeben.

⁺) VDO Tachometerwerk, Frankfurt (M),
⁺⁺) Dipl.-Ing. Knick, Berlin-Zehlendorf

⁺⁺⁺) Leeds and Northrup Co. U.S.A.

⁺⁺⁺⁺) Hamilton Co.Inc., Whittier, Calif.U.S.A.

Daraus läßt sich die in die Trennsäule gelangte Probemenge berechnen.

Wartezeit:

Die abgebildeten Chromatogramme wurden mit Trennsäulen erhalten, die mindestens 24 Stunden bei der Betriebstemperatur mit dem Trägergas gespült wurden.

Trägergas:

Als Trägergas wurde im allgemeinen Wasserstoff reinst⁺), in einigen Fällen Stickstoff reinst, verwendet. Das Trägergas wurde in der oben beschriebenen Weise mit Aktivkohle gereinigt. Für alle Gasleitungen wurden Druckkunststoffrohre aus Polyäthylen⁺⁺⁾ verwendet.

Die Befeuchtung des Trägergases wurde mit einer thermostatisierten Patrone, die mit feuchtem Sterchamol (Korngröße 0,2-0,3 mm) gefüllt war, vorgenommen.

Bestimmung der Volumenströmungsgeschwindigkeit:

Die Bestimmung der Volumenströmungsgeschwindigkeit des Trägergases wurde mit einem Seifenblasenströmungsmesser, angeschlossen an die Düse des Flammenionisationsdetektors, durchgeführt.

Inertgas:

Beim Flammenionisationsdetektor wurde Methan als "Inertgas" verwendet. Die Versuche, bei erhöhter Empfindlichkeit des Detektors (erhöhte Volumengeschwindigkeit des Brenngases), Helium einzuspritzen und auf diese Weise die Durchbruchzeit des Inertgases zu messen, führten zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Auswertung der Chromatogramme:

Die Bandenbreite wurde an dem Abschnitt der an die Bande angelegten Wendetangenten auf Basislinie gemessen. Die Retentionszeiten wurden am Abstand des Bandenmaximums vom Anfangspunkt der Chromatogramm(Probeaufgabe) gemessen.

⁺) Knapsack-Griesheim A.G., Düsseldorf

⁺⁺⁾ Schmucke und Kumpmann G.m.b.H., Hagen/Westfalen

C) Herstellung der Trennsäulen

Im folgenden wird eine repräsentative Auswahl der hergestellten und zum Teil auch gaschromatographisch untersuchten Suspensionen, Trennsäulenfüllungen und Trennsäulen gegeben. Bei der Herstellung wurden, wenn nichts anderes vermerkt ist, Chemikalien der Qualität "pro analysi" oder "puriss" und Trennflüssigkeiten der Qualität "für Gaschromatographie" (Merck) verwendet.

1) Suspensionen

Nr. 1 Dinonylphtalat an Kieselgur

Es wurden

110 g Methylenchlorid

110 g Tetrachlorkohlenstoff und

110 g n-Pentan vermischt und im Gemisch

14 g Dinonylphtalat gelöst. Dann wurden unter Eiskühlung

4 g Aerosil (2491/390) und

52 g Kieselgur G "für Dünnschichtchromatographie" (Merck) mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr. 2 Aluminiumoxyd

Es wurden

10 g Aluminiumoxyd "für Dünnschichtchromatographie" (Fluka) in

150 g Wasser verrührt.

Die Suspension setzt ab.

Nr. 3 Squalan an Kieselgur/Aerosil

2,0 g Aerosil (2491/390) wurden in

180 g Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt.

In der Dispersion wurden

2,0 g Squalan gelöst und anschließend

20,0 g Kieselgur G "für Dünnschichtchromatographie" (Merck) eingerührt.

Nr. 4 Molekularsieb 5 A

Molekularsieb 5 A (Merck) wurden 5 Stunden in der Schwingmühle gemahlen anschließend über Nacht bei 250°C erhitzt. Mit dem trockenen Pulver gelang es nicht, im Tetrachlorkohlenstoff eine stabile Suspension herzustellen. Das gemahlene Produkt wurde 24 Stunden an der Luft stehengelassen und dann weiterverarbeitet.

25 g Molekularsieb 5 A wie oben behandelt, wurden in 175 g Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt. Die Suspension zeigt eine Neigung zur Sedimentation. Es wurden 1,0 g Aerosil eingerührt, wodurch eine stabile Suspension entstanden ist.

Nr. 5 Äthylenglykol- β,β' -dicyan-diäthyläther an Kieselgur

17,0 g Kieselgur G "für Dünnschichtchromatographie" (Merck) wurden mit einer Lösung von 3,0 g Äthylenglykol- β,β' -Dicyandiäthyläther in 20,0 ml Methylenchlorid verrührt und an der Luft, anschließend bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. 1,5 g Aerosil (2491/390) wurden in 180,0 g Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt und anschließend das imprägnierte Kieselgur auf dieselbe Weise in die Suspension eingerührt.

Nr. 6 Dinonylphtalat an Kieselgur

22,0 g Kieselgur G II "für Dünnschichtchromatographie" (Merck) und 2,0 g Aerosil (2491/390) wurden in einer Lösung von 6,0 g Dinonylphtalat in 210 g Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr. 7 Hochdisperses Aluminiumoxyd

7,5 g Aluminiumoxyd hochdispers (DEGUSSA) wurden in einem Gemisch von 90 g Methylenchlorid, 100 g Tetrachlorkohlenstoff und 20 g Methanol mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr. 8 Squalan an Chromosorb W

15,0 g Chromosorb W (8 Stunden in der Schwingmühle gemahlen) wurden mit
0,3 g Squalan (als 10%-iger Lösung in Petroläther) verrührt und getrocknet. Das Produkt wurde in einem Gemisch von
170 g Methylenbromid und
70 g Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr. 9 Cellulose

15 g Cellulose-Pulver wurden 2 Stunden mit
200 g Wasser am Rückfluß gekocht, abgekühlt und 5 Min. mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr. 10 Squalan an Sterchamol

a) Vorbehandlung des Sterchamols

200 g Sterchamol wurden 8 Stunden in der Schwingmühle gemahlen, und das Pulver wurde in einer Soxhlet-Apparatur dreimal je
12 Stunden mit je
500 ml Salzsäure (konz. HCl mit Wasser 1:1 verdünnt) behandelt, neutralgewaschen. Das Produkt wurde in einer Lösung von
1,5 g Kaliumhydroxyd in
2000 ml Wasser aufgeschlämmt, 10 Minuten in einem Meßzylinder absetzen lassen und die mittleren
1000 ml abgetrennt und abgesaugt.
Der wässrige Filterkuchen wurde durch azeotropische Destillation mit Xylol vom Wasser befreit und 24 Stunden bei 120°C getrocknet.
Ausbeute 102 g.

b) Herstellung der Suspension

20 g Sterchamol wie oben behandelt, wurden mit
22 g Squalanlösung in Petroläther 10%-ig (= 2,2 g Squalan) und mit
0,05 g Alkaterge T in
5 ml Methanol gut vermischt und unter einer Infrarot-Lampe an der Luft unter Rühren eingetrocknet. Das Pulver wurde mit
15 ml Methylenchlorid verrührt und wieder eingetrocknet.
Das imprägnierte Sterchamol wurde in

100 ml eines Gemisches von Methylenbromid und Tetrachlorkohlenstoff (Volumenverhältnis 1:1) mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr. 11 Ruß CK 3 graphitiert

15 g Ruß CK 3 graphitiert wurden in einem Gemisch von 220 ml Trifluortrichloräthan und 30 ml Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax suspendiert. Trockenstoffgehalt: berechnet 4,0 %, gefunden 3,8 %.

Nr. 12 Ruß CK 3 graphitiert

Es wurden in einem Gemisch von 1 Gewichtsteil Tetrachlorkohlenstoff und 1 Gewichtsteil Trifluorchloräthan Suspensionen auf die oben beschriebene Weise hergestellt, bei denen die Trockenheitsbestimmung die folgenden Werte ergab:

- a) 6,6 % Ruß CK 3 graph.
- b) 4,4 % " " "
- c) 3,7 % " " "
- d) 1,4 % " " "

Die Suspension a) ist sehr dick und dürfte die für die Kolonnenfüllung in Frage kommende Höchstkonzentration repräsentieren. Die Suspension d) zeigt starke Neigung zur Sedimentation.

Nr.13 Hochdisperses Eisenoxyd mit Triäthylenglykol

22,15 g Fe_2O_3 E 7 (DEGUSSA) wurden mit einer Lösung von 1,35 g Triäthylenglykol in 50 ml Methylenchlorid verrührt und nach dem Trocknen an der Luft 12 Stunden bei 110° im Trockenschrank erhitzt. Ausbeute: 21,76 g.

Das Produkt wurde in der Reibschale verrieben und in einem Gemisch von

80 ml Trifluortrichloräthan und

40 ml Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr.14 Hochdisperses Eisenoxyd mit Triäthylenglykol

20,0 g Fe_2O_3 E 7 (DEGUSSA) wurden zu

150 ml Trifluortrichloräthan gegeben, mit dem Ultra Turrax verrührt und der Suspension unter Rühren eine Lösung von

2 g Triäthylenglykol in
20 ml Chloroform zugesetzt.

Nr. 15 Squalan an Ruß CK 3 graph.

7,2 g Ruß CK 3 graph. und
0,8 g Squalan wurden einem Gemisch von
40 ml Tetrachlorkohlenstoff und
100 ml Trifluortrichloräthan zugegeben und mit dem Ultra
Turrax verrührt.

Nr. 16 Perylentetracarbonsäurediimid

30 g Perylentetracarbonsäurediimid in Form von butanolischen
Filterkuchen ca. 20%-ig (= ca. 6 g Perylentetracarbonsäure-
diimid) wurden mit dem Ultra Turrax in einem Gemisch von
70 g Trifluortrichloräthan und
205 g Tetrachlorkohlenstoff verrührt.

Nr. 17 Aluminiumoxyd

Aluminiumhydroxyd (Giulini, Mannheim) wurde 15 Stunden in der
Schwingmühle gemahlen, anschließend 9 Stunden bei 400°C er-
hitzt und im Exsikkator abgekühlt.

8,0 g Aluminiumoxyd wie oben behandelt und
2,5 g Aerosil (2491/390) wurden in
150 ml Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt.

Nr. 18 Siliziumcarbid

Eine wäßrige Paste von hochdispersem Siliziumcarbid (DEGUSSA)
wurde mit Wasser unter Rühren mit dem Ultra Turrax verdünnt.
Die Suspension enthält 17,5 % Trockenstoff.

Nr. 19 Eisenoxyd

Es wurden

10 g Fe_2O_3 E 7 (DEGUSSA) in
150 ml Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax suspendiert.

Nr. 20 Apiezon L an Kieselgur

2 g Aerosil (2491/380) und
10,88 g Super Fine Super Floss wurden in einer Lösung von
1,12 g Apiezon L (Schuchardt) in
225 g Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax suspendiert.

Nr. 21 Ruß CK 4 graphitiert

10 g Ruß CK 4 graphitiert wurden in
350 g Trifluotrichloräthan mit dem Ultra Turrax suspendiert.

Nr. 22 Ruß CK 3 graph., säuregewaschen

Behandlung des Rußes:

20 g Ruß CK 3 graph. wurden mit dem Ultra Turrax in
300 ml Wasser suspendiert und der Suspension
300 ml Salpetersäure (konzentrierte Salpetersäure 1:3 mit
Wasser verdünnt) zugegeben und 25 Stunden am Rückfluß gekocht.
Das Produkt wurde zuerst mit Wasser dekantiert, abgesaugt,
neutralgewaschen und in
500 ml wäßriger Kalilauge 2%-ig 6 Stunden am Rückfluß gekocht,
anschließend abgesaugt, der Filterkuchen in
400 ml Xylol verrührt und das Wasser ausgeschleppt.
Das Produkt wurde insgesamt 24 Stunden mit Xylol gekocht,
anschließend abgesaugt und bei 220°C im Trockenschrank getrocknet.
Ausbeute: 19,45 g.

Aus dem behandelten Ruß wurde in Trifluotrichloräthan mit dem
Ultra Turrax eine 3,15%-ige Suspension hergestellt.

Nr. 23 Squalan an Sterchamol

Es wurden

17 g Sterchamol (gemahlen) in einer Lösung von
3 g Squalan in
180 g Tetrachlorkohlenstoff mit dem Ultra Turrax verrührt.
Es wurden
2 g Aerosil (2491/380) zugegeben und verrührt.

2) Kapillarsäulen

Für die Herstellung der Kapillarsäulen wurden meistens Kapillarrohre vom Außendurchmesser 1,0 mm und von Nennweite 0,25 und 0,50 mm verwendet. In einigen Fällen wurde die Innenwand des Rohres versilbert. Die Versilberung erfolgt auf dem Wege der Austauschversilberung mit einer Sudversilberungslösung^{+) bei 50-70°C. Das entfettete Kupfer-Kapillarrohr wird mit verdünnter Salpetersäure durchgespült, anschließend die Sudversilberungslösung durch das erwärmte Rohr gedrückt. Die Verweilzeit beträgt ca. 10-15 Minuten. Die versilberte Kapillare wird gründlich mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Danach wird sie mit Xylol gefüllt, an beiden Enden geschlossen und 12 Stunden im Trockenschrank bei 200°C erhitzt. Dadurch wird die Alterung der 2 µ-dicken Silberschicht beschleunigt.}

Die Beschichtung der Kapillarrohre wird im folgenden beschrieben. Nach der Beschichtung wurden die Trennsäulen auf eine Spule vom Durchmesser 125 mm aufgespult, die Enden genügend befestigt und die Anschlußstücke mit einem hochschmelzenden Weichlot angelötet.

Trennsäule KA (Fe₂O₃-Triäthylenglykol)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,25 mm, Länge: 30 m.

Vorbehandlung: versilbert, gespült mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff.

Füllung: Suspension Nr.14, 200 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 1 m/Std, Rohrofen, 150°C, Luftthermostat 120°C.

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff 12 Std. bei 100°C.

Eingefüllte Suspension: 2,4522 g.

Säulenfüllung: 0,1722 g.

Endlänge: 28,8 m.

Menge der stationären Phase pro Meter: 5,5 mg Fe₂O₃ + 0,55mg TÄG.

Trennsäule KB (Sterchamol-Squalan)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite 0,5 mm, Länge: 30 m.

+) Dr. E. Dürrwächter-DODUCO-K.G., Pforzheim

Vorbehandlung: mit je 20 ml MeOH, MeCl_2 , CHCl_3 und CCl_4 gespült.

Füllung: Suspension Nr.10, 180 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 1 m/Std, Rohrofen 200°C , Luftthermostat 140°C .

Nachbehandlung: Spülen mit Stickstoff 24 Std bei 140°C .

Eingefüllte Suspension: 12,2480 g.

Säulenfüllung: 1,3377 g.

Menge der stationären Phase pro Meter: 4 mg Squalan an
36 mg Sterchamol.

Die Squalanmenge wurde anhand der gaschromatographischen Daten kontrolliert. Nach Literaturangaben [97] liegt bei 80°C der Verteilungskoeffizient von n-Heptan in Squalan bei $k = 150$. Angenommen, daß das Verhältnis von Träger zu Squalan in der Säule dem in der Suspension (10:1) entspricht, wurde unter Zugrundelegung der ausgewogenen Menge der Schicht, aus Messungen bei 80°C ein Verteilungskoeffizient $K = 160$ errechnet. Damit wurde innerhalb der Fehlergrenzen bewiesen, daß das Mengenverhältnis bei der Beschichtung konstant bleibt.

Trennsäule KC (Squalan) klassische Kapillarsäule

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,25 mm, Länge 30 m.

Schichtdicke: $5,78 \times 10^{-5}$ cm (berechnet).

Trennsäule KD (Squalan) klassische Kapillarsäule

Ausgangsmaterial: Glas, Nennweite: 0,25 mm, Länge: 30 m.

Schichtdicke: $1,47 \times 10^{-5}$ cm (berechnet).

Trennsäule KE (graph.Ruß CK 3)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm, Länge: 30 m.

Vorbehandlung: gespült zweimal mit je 20 ml Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff.

Füllung: Suspension Nr.11, 150 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 1,4 m/Std, Rohrofen 300°C ,
Luftthermostat 130°C .

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff 24 Std bei 100°C .

Eingefüllte Suspension: 9,3615 g.

Säulenfüllung: 0,3838 g Ruß CK 3 graphitiert.

Menge der stationären Phase pro Meter: 12,8 mg.

Trennsäule KF (graph. Ruß CK 3)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm, Länge 8,0 m.
Hergestellt wie Trennsäule KE.

Trennsäule KG (Ruß CK 3 graph.)

Die Herstellung der Trennsäulen war bis auf die Suspensionen gleich:

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm, Länge 15 mm.

Vorbehandlung: gespült mit je 20 ml Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Füllung: eine der angegebenen Suspensionen, 100 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 1 m/Std, Rohrofen 280°C,
Luftthermostat 130°C.

Nachbehandlung: gespült 12 Std bei 100°C mit Stickstoff.

KG I.

Suspension Nr. 12a (6,6 %-ig)

Menge der stationären Phase pro Meter: 22,6 mg.

KG II.

Suspension Nr. 12-b (4,4 %-ig)

Menge der stationären Phase pro Meter: 13,0 mg.

KG III.

Suspension Nr. 12c (3,7 %-ig)

Menge der stationären Phase pro Meter: 11,5 mg.

KG IV.

Suspension Nr. 12d (1,4 %-ig)

Menge der stationären Phase pro Meter: 5,1 mg.

Trennsäule KH (Al₂O₃)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm, Länge: 10 m.

Vorbehandlung: versilbert, gespült mit Wasser.

Füllung: Suspension Nr. 2, 150 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 0,6 m/Std, Temperatur 160°.

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff bei 50°C.

Trennsäule KI (Dinonylphtalat an Kieselgur)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm, Länge: 21,5 m.

Vorbehandlung: gespült mit je 10 ml Methanol, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Füllung: Suspension Nr.6, 100 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: 1,8 m/Std Vorschub bei 130°C.

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff bei 60°C.

Eingefüllte Suspension: 6,3682 g.

Säulenfüllung: 0,7716 g.

Menge der stationären Phase pro Meter: 7,2 mg Dinonylphtalat
an 28,7mg Kieselgur.

Trennsäule KJ (Fe₂O₃)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm, Länge: 30 m.

Vorbehandlung: gespült mit je 20 ml Methanol, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff.

Füllung: Suspension Nr.19, 200 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 1,4 m/Std, Rohrofen 200°C,
Luftthermostat 130°C.

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff bei 100°C.

Eingefüllte Suspension: 9,2409 g.

Säulenfüllung: 0,4747 g.

Menge der stationären Phase pro Meter: 12,8 mg.

Trennsäule KK (Squalan an Ruß CK 3 graph.)

Ausgangsmaterial: Stahl, Nennweite: 0,5 mm, Länge: 10,6 m.

Vorbehandlung: gespült mit je 20 ml Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Füllung: Suspension Nr.15, 100 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 1 m/Std, Rohrofen 180°C,
Luftthermostat 125°C.

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff bei 130°C.

Eingefüllte Suspension: 3,5611 g.

Säulenfüllung: 0,0951 g.

Menge der stationären Phase pro Meter: 0,9 mg Squalan und
8,1 mg Ruß.

Trennsäule KL (Ruß CK 3 graphitiert)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite 0,25 mm. Länge: 15 m.
Füllung: Eine ca. 4 %-ige Suspension von Ruß CK 3 graph.
in Trifluortrichloräthan, 150 Atm. Stickstoff.
Vorbehandlung, Beschichtung und Nachbehandlung wie bei
der Trennsäulen-Serie KG.
Endlänge: 14,5 m.
Eingefüllte Suspension: 1,3120 g.
Säulenfüllung: 0,0505 g.
Menge der stationären Phase pro Meter: 3,4 mg.

Trennsäule KM (Ruß CK 4 graphitiert)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm. Länge: 15,7 m.
Vorbehandlung: 2mal mit je 20 ml Tetrachlorkohlenstoff
gewaschen.
Füllung: Suspension Nr.21, 150 Atm. Stickstoff.
Beschichtung: Vorschub 2 m/Std. Rohrofen 300°C. Luftther-
mostat 150°C.
Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff.
Endlänge: 15 m.
Eingefüllte Suspension: 4,6870 g.
Säulenfüllung: 0,1622 g.
Menge der stationären Phase pro Meter: 18 mg.

Trennsäule KN (Squalan an Kieselgur)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite 0,5 mm, Länge 10 m.
Vorbehandlung: gespült mit je 8 ml Methanol, Methylenchlorid,
Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.
Füllung: Suspension Nr.3, 50 Atm. Stickstoff.
Beschichtung: Vorschub 3,3 cm/min Rohrofen 200°C,
Luftthermostat 120°C.
Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff bei 100°C.

Trennsäule KO (Squalan an Kieselgur)

Hergestellt wie Trennsäule KN mit Suspension Nr.1.
Länge: 7 m.

Trennsäule KP (Siliziumcarbid)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite 0,5 mm. Länge: 10,3 m.
Vorbehandlung: gespült mit je 20 ml Chloroform, Methylalkohol
und Wasser.

Füllung: Suspension Nr.18, 50 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 1,5 m/Std. Rohrofen 330°C, Luft-
thermostat 150°C.

Nachbehandlung: keine.

Eingefüllte Suspension: 2,1888 g.

Säulenfüllung: 0,3703 g.

Menge der stationären Phase pro Meter: 36 mg.

Trennsäule KQ (Fe_2O_3 + Triäthylenglykol)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm. Länge: 10 m.

Sie wurde mit Suspension Nr.14 hergestellt.

Menge der stationären Phase pro Meter: 49 mg.

Trennsäule KR (Squalan an Sterchamol)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,5 mm. Länge: 6,10 m.

Vorbehandlung: gespült mit je 8 ml Methylenchlorid, Chloroform
und Tetrachlormethan.

Füllung: Suspension Nr.23, 50 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 2 m/Std. Rohrofen 210°C, Luft-
thermostat 120°C.

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff bei 100°C.

Trennsäule KS (Ruß CK 3 graph., säuregewaschen)

Ausgangsmaterial: Kupfer, Nennweite: 0,25 mm. Länge: 16 m.

Vorbehandlung: versilbert, gespült mit 20 ml Tetrachlor-
kohlenstoff.

Füllung: Suspension Nr.22, 200 Atm. Stickstoff.

Beschichtung: Vorschub 2 m/Std. Rohrofen 360°C, Luft-
thermostat 150°C.

Nachbehandlung: gespült mit Stickstoff bei 220°C.

Endlänge: 15,1 m.

Eingefüllte Suspension: 1,3752 g.

Säulenfüllung: 0,0811 g.

Menge der stationären Phase pro Meter: 5,4 mg.

Trennsäule KT (Ruß CK 3 graph.)

Ein 8 m langes Stück von Trennsäule KG I.

3) Trennsäulenfüllungen

GP I Hochdisperses Zirkonoxyd mit 2,5 % Triäthylenglykol

Zirkonoxyd hochdispers (DEGUSSA) wurde über Nacht bei 300°C erhitzt. Glühverlust 4 %.

4,0 g Zirkonoxyd wie oben behandelt, wurden mit dem Ultra Turrax in

150 ml Petroläther (Sb. 40-70°C) suspendiert, unter Rühren

0,1 g Triäthylenglykol zugegeben und unter Eiskühlung

5 Minuten weitergerührt. In die Suspension wurden

60 g Glasperlen (Ø: 0,09-0,10 mm) eingetragen, 10 Minuten geschüttelt und abgesaugt. Das feuchte Produkt wurde in der Reibschale verrieben bis es trocken war; anschließend 20 Minuten auf dem Granulierteller gerollt.

Das Produkt wurde gesiebt (Teilchengröße: 0,09-0,10 mm) und über Nacht bei 80°C getrocknet.

GP II Hochdisperses Eisenoxyd mit 10 % Triäthylenglykol

3,0 g Eisenoxyd hochdispers E 7 (DEGUSSA) und

0,3 g Triäthylenglykol wurden mit

10 ml Methylenchlorid verrührt. Die Paste wurde getrocknet und das Produkt unter Rühren mit dem Ultra Turrax in

150 ml Petroläther (Sp. 40-70°C) suspendiert. Zu der Suspension wurden

50 g Glasperlen gegeben (Ø: 0,09-0,10 mm) und 5 Minuten geschüttelt. Das Produkt wurde abgesaugt und in der Reibschale bei Zugabe von

10 ml Methanol verrieben. Das lufttrockene Produkt wurde 20 Minuten auf dem Granulierteller gerollt.

Die Teilchengröße der gesiebten Kügelchen war 0,09-0,10 mm.

Das Produkt wurde über Nacht bei 80°C getrocknet.

GP III Ruß CK 4 graph.

50 g Glasperlen (ϕ : 0,12-0,15 mm) wurden mit einem Gemisch von 1,5 g Epikote-Lack und

20 ml Methylenchlorid gut vermischt. Das Lösungsmittel wurde unter einer Infrarot-Lampe verdunstet.

Es wurden

0,35 g Ruß CK 4 graphitisiert mit dem Ultra Turrax in 150 ml CCl_4 suspendiert und die Glaskügelchen in der Suspension 5 Minuten geschüttelt. Das Produkt wurde abgesaugt, in der Reibschale verarbeitet und getrocknet, anschließend 1 Std. bei 300°C erhitzt.

0,5 g Ruß CK 4 graphitisiert wurden in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und die behandelten Glaskügelchen 5 Minuten in der Suspension geschüttelt. Das Produkt wurde abgesaugt, in der Reibschale gut verrieben, gesiebt und über Nacht bei 150°C getrocknet. Teilchengröße: 0,12-0,15 mm.

GP IV Perylentetracarbonsäure-diimid (org. Pigmentfarbstoff)

90 g Glasperlen (ϕ : 0,25-0,30 mm) wurden in der Reibschale mit

0,57 g Perylentetracarbonsäure-diimid, in Form eines 19 %-igen butanolfeuchten Preßkuchens vorliegend, gut verrieben und über Nacht bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.

GP V Hochdisperses Titandioxyd

100 g Glasperlen (ϕ : 0,15-0,177 mm) wurden in einer Reibschale mit

8 g Titandioxyd hochdispers (DEGUSSA) und 15 ml Methanol bis zur Trocknung gut verrieben. Anschließend wurde das Produkt 15 Minuten auf dem Granulierteller behandelt, gesiebt und getrocknet.

Teilchengröße: 0,15-0,177 mm.

GP VI Squalan an Kieselgur

100 g Glaskügelchen (ϕ : 0,15-177 mm) wurden mit 13,5 g Super Fine Super Floss und

1,5 g Squalan (in Form einer 10 %-igen Lösung in Petrol-
äther) und

0,035 g Alkaterge T (in Form einer 1 %-igen Lösung in Methy-
lenchlorid) in der Reibschale verarbeitet und unter
Reiben unter der Infrarot-Lampe getrocknet.

Das Produkt wurde 15 Minuten auf dem Granulierteller
gerollt, anschließend gesiebt und nochmals 10 Minuten
gerollt und gesiebt.

Das Produkt wurde über Nacht bei 110°C getrocknet.

GP VII Ruß Thermax graph.

20 g Glasperlen (ϕ : 0,15-0,177 mm) wurden mit

0,33 g Epicote-Lack, in

2,0 ml Methylenchlorid gelöst, benetzt und durch Reiben in
der Reibschale

0,3 g Ruß Thermax graph. aufgetragen. Der Lack wurde 1 Stunde
bei 250°C eingebrannt und nach dem Abkühlen wurden
weitere

0,3 g Ruß Thermax graph. aufgetragen.

Das Produkt wurde bei 200°C getrocknet.

GP VIII Ruß CK 3 graph.

Wie bei Nr.VII mit Ruß CK 3 graph. verfahren.

GP IX Permanentviolett RL (org.Pigmentfarbstoff)

16,7 g Permanentviolett RL, wäßriger Preßkuchen 18 %-ig
(= 3,0 g Farbstoff) wurden in der Reibschale mit

60,0 g Glasperlen (ϕ : 0,2-0,3 mm) verrieben. Das Produkt wurde
bei 80°C getrocknet.

GP X Hochdisperses Eisenoxyd mit 10 % Triäthylenglykol

5,0 g Eisenoxyd hochdispers E 7 (DEGUSSA),

0,5 g Triäthylenglykol und

20,0 ml Methanol wurden in einer Reibschale mit

45,0 g Glasperlen (ϕ : etwa 0,15 mm) verrieben und dabei

unter der Infrarot-Lampe eingetrocknet.

Das Produkt wurde mit einem 0,2 mm Sieb gesiebt, anschließend 3,5 Stunden im Trockenschrank bei 120°C getrocknet.

GP XI Squalan an Sterchamol/Aerosil

50 g Glasperlen ($\emptyset$: 0,2-0,3 mm) wurden in der Reibschale mit 1,7 g Sterchamol (Teilchengröße etwa 1 μ), 0,15 g Aerosil 2491/380 und mit 0,3 g Squalan, das in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst war, gut verrieben und anschließend bei 100°C getrocknet.

GP XII Hochdisperses Zirkonoxyd

36,4 g Glasperlen ($\emptyset$: 0,10-0,12 mm) wurden mit 1,5 g ZrO₂ hochdispers (DEGUSSA) und 5,0 ml Methanol in der Reibschale bis zur Trocknung gerieben. Das Produkt wurde gesiebt und 12 Stunden bei 150°C getrocknet.

GP XIII Hochdisperses Eisenoxyd

Es wurden

30 g Glasperlen ($\emptyset$: 0,10-0,12 mm) mit einem Gemisch von 15 ml Suspension Nr.19 und

50 ml Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, abgesaugt und das Produkt in der Reibschale verrieben. Nach dem Sieben wurde das Produkt 10 Stunden bei 100°C getrocknet.

4) Gepackte Dünnschicht-Trennsäulen

Füllung der Trennsäulen:

Das wendelförmig aufgewickelte Rohr von 2 oder 4 mm Innendurchmesser wurde in einem Vibrator⁺⁾ eingespannt. Ein Ende wurde mit einem Wattebausch verschlossen und über ein Trockenröhrchen mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Durch das andere Ende wurden unter Vibrieren und Saugen die beschichteten Glasperlen eingefüllt. Nach einigen Minuten Vibrieren konnte die Säule an den Gaschromatographen angeschlossen werden. Die beiden Enden des Rohres wurden mit Glaswolle verstopft.

⁺⁾ Bopp und Reuter, Mannheim-Waldhof

Es wurden bei den gaschromatographischen Messungen die folgenden Trennsäulen verwendet:

Bezeichnung	Material	Länge	Durchmesser	Füllung	Menge der Füllung
GA	Kupfer	2 m	2 mm	GP VII	14,19 g
GB	Kupfer	2 m	2 mm	GP VIII	14,11 g
GC	Kupfer ⁺)	2 m	2 mm	GP III	14,05 g
GD	Kupfer	2 m	2 mm	GP IV	14,55 g
GE	Kupfer ⁺)	2 m	2 mm	GP IX	14,28 g
GF	Kupfer ⁺)	2 m	2 mm	GP I	14,62 g
GG	Kupfer	2 m	2 mm	GP II	14,15 g
GH	Kupfer	2 m	4 mm	GP X	45,50 g
GI	Kupfer	2 m	2 mm	GP XI	14,20 g
GJ	Kupfer	2 m	4 mm	GP I	45,63 g

+) Das Kupferrohr war versilbert

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Gaschromatographie wurden neuartige Trennsäulen hergestellt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die stationäre Phase in einer dünnen porösen Schicht vorliegt. Die Festigkeit der Schicht wurde auf die Adhäsions- und Kohäsionsfähigkeit der Teilchen des pulverförmigen Ausgangsmaterials zurückgeführt. Die Schicht kann aus Adsorbentien, aus mit Trennflüssigkeit imprägnierten aktiven Festkörpern oder aus mit Trennflüssigkeit benetzten inaktiven Trägern bestehen.

Die Herstellung der Trennsäulen wurde ausführlich beschrieben: Die Innenwand von Kapillarrohren wurde durch Verdampfen des Dispersionsmittels einer Suspension, mit der das Rohr gefüllt war, in einer Spezialapparatur beschichtet (Dünnschicht-Kapillarsäulen). Für gepackte Säulen wurde die Füllung durch mechanisches Auftragen des feuchten Pulvers auf die Oberfläche von Glasperlen hergestellt (gepackte Dünnschicht-Säulen).

Auf Grund einer Betrachtung der bekannten Trennsäulenarten und der wichtigsten Größen, die die Trenngüte einer Trennsäule beeinflussen, wurden anhand der experimentellen Ergebnisse die Eigenschaften der neuen Trennsäulen untersucht.

Die neuen stationären Phasen, die aus Pulvern für die Gas-Festkörper-Chromatographie (GSC) und für die Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie (GAC) hergestellt wurden, konnten in diesen Trennsäulen für schnelle Analysen von Substanzgemischen verschiedener Art eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft war die Verwendung von graphitisiertem Ruß und hochdispersen Metalloxyden (ZrO_2 bzw. Fe_2O_3 mit Triäthylenglykol), an denen auch mit hochsiedenden und polaren Substanzen symmetrische Elutionsbanden erhalten wurden. Die Eigenschaften der neuen stationären Phasen wurden erörtert. Dünnschicht-Trennsäulen für die Gas-Flüssigkeit-Chromatographie (GLC), bei denen die Trennflüssigkeit an einem inerten Träger verteilt ist, wurden mit bekannten Säulentypen verglichen und die Unterschiede bei Kapillarsäulen eingehend diskutiert.

Die Dünnschicht-Kapillarsäulen und gepackten Dünnschicht-Säulen in der GLC wurden als Kapillar- bzw. Glasperlensäulen charakterisiert, bei denen die günstigen Strömungsverhältnisse (hohe Permeabilität; praktisch das ganze Gasvolumen wird bewegt) beibehalten wurden. Durch die Vergrößerung der Oberfläche wurde das Volumenverhältnis der Gasphase zur flüssigen Phase (Phasenverhältnis) bei feiner Verteilung der Trennflüssigkeit (kleine mittlere Filmdicke) erniedrigt.

Die erreichten kurzen Retentionszeiten und symmetrischen Banden in der GSC mit Dünnschicht-Trennsäulen wurden neben den neuartigen stationären Phasen und kleinen Substanzkonzentrationen auf die günstigen Strömungsverhältnisse und auf das im Vergleich mit klassischen gepackten Säulen hohe Phasenverhältnis zurückgeführt.

Die Belastbarkeit der Dünnschicht-Trennsäulen lag um 1 bis 2 Größenordnungen höher als die der klassischen Kapillarsäulen. Die Lebensdauer der hergestellten Trennsäulen und die Reproduzierbarkeit der Messungen waren gut.

SYMBOLS UND ABKÜRZUNGEN

A, B und C	Konstanten der VAN DEEMTER-Gleichung
a	Phasenverhältnis (V_G/V_L)
b	Menge der stationären Phase pro Längeneinheit
d	Innendurchmesser des Rohres
D_L	Diffusionskoeffizient in der Trennflüssigkeit
D_G	Diffusionskoeffizient im Trägergas
$\bar{d}_L$	Mittlere Filmdicke
d_N	Nennweite - von der Lieferfirma angegebener Innendurchmesser - des Kapillarrohres
d_p	Teilchendurchmesser (ϕ)
$\bar{d}_d$	Gasdynamischer Durchmesser des Rohres
$\bar{d}_m$	Mittlerer mechanischer Durchmesser des Rohres
F	Rauigkeitsfaktor
F_c	Volumengeschwindigkeit des Trägergases
FID	Flammenionisationsdetektor
GLC	Gas-Flüssigkeits-Chromatographie
GAC	Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie
GSC	Gas-Festkörper-Chromatographie
g	Gewicht der stationären Phase in der Trennsäule
H = HEETP	Höhenäquivalent eines effektiven Bodens
h = HETP	Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens
j	MARTINScher Druckkorrekturfaktor
K	Permeabilität
K_{eff}	Effektive Permeabilität einer Trennsäule
K_{id}	Permeabilität eines idealen Kapillarrohres von gleichem Gasvolumen und gleicher Länge wie die Trennsäule
k	Verteilungskoeffizient
k'_i	Kapazitätsverhältnis der Trennsäule für die Substanz i
L	Säulenlänge
N	Effektive Bodenzahl
n	Theoretische Bodenzahl
n_{soll}	Für eine Trennung erforderliche theoretische Bodenzahl

OPVG	Praktisch optimale lineare Strömungs- geschwindigkeit des Trägergases
PÄG	Polyäthylenglykol
p_i	Eingangsdruck
p_o	Ausgangsdruck
Δp	Druckabfall
Q	K_{eff}/K_{id}
q	Querschnittsfaktor
R	Trenngüte (Pikauflösung)
r	Mittlerer Radius vom Kapillarrohr
T	Säulentemperatur
TÄG	Triäthylenglykol
TG	Trägergas
t_o	Durchbruchszeit des Inertgases
t_{Ri}	Durchbruchszeit der Substanz i
t'_{Ri}	Wahre Retentionszeit der Substanz i
VA	Vollausschlag des Kompensationsschreibers
V_G	Gasraumvolumen der Trennsäule
V_L	Volumen der stationären Phase in der Trennsäule
V_N	Netto Retentionsvolumen
V_v	Gesamtvolumen des Rohres ($V_G + V_L$)
W	Trennwert
w_i	Bandenbreite der Substanz i (Basisabschnitt der Wendetangenten)
α	Selektivität der stationären Phase (k_2/k_1)
β	Wahre Porosität der Trennsäulenfüllung
ϵ	Verhältnis des bewegten Gasvolumens zum Gesamtvolumen des Rohres
η	Viskosität
ρ	Wahre Dichte des Porenkörpers

Die Trennsäulen wurden durchgehend mit zwei Buchstaben gekennzeichnet. Ist der erste Buchstabe K, bezieht sich die Bezeichnung auf Kapillarsäulen, ist er G, handelt es sich um eine gepackte Dünnschicht-Säule. Mit GP wurden die beschichteten Glasperlen bezeichnet.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) J. Stauff, "Kolloidchemie", S.703, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960.
a) S.353.
- 2) E. Bayer, Angew.Chem., 71, 299, (1959).
- 3) N.A. Ismailov u.M.S. Schraiber, Farmazia (russisch), 3, 1, (1938).
- 4) E. Stahl, Pharmazie, 11, 633, (1956).
- 5) C.G. Honegger, Helv.Chim.Acta, 44, 173, (1961).
- 6) G. Pastuska u.H. Trinks, Chemiker-Ztg., 85, 535, (1961).
- 7) K. Görnitz, Anz.Schädlingskunde, 3, 101, (1927).
- 8) E. Derjagin u.W. Lasarev, Colloid-J.(russisch), 1, 295, (1935).
- 9) E. Cremer, F. Conrad u.T. Kraus, Angew.Chem., 64, 10, (1952).
- 10) H. Pecht, Chem.-Ing.-Techn., 33, 691, (1961).
- 11) H. Pecht, Chem.-Ing.-Techn., 34, 564, (1962).
- 12) F. Patat u.W. Schmid, Chem.-Ing.-Techn., 32, 8, (1960).
- 13) E. Cremer, Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 1952.
- 14) H. Rumpf, Chem.-Ing.-Techn., 30, 144 und 329, (1958).
- 15) M.J.E. Golay, "Gas Chromatography", (V.J. Coates, H.J. Noebels und I.S. Farguson), S.1, Academic Press, New York, (1958).
- 16) E. Wagner und H. Brünner, Angew.Chem., 72, 744, (1960).
- 17) D. Bachmann, Z.VDI, Beil. Verfahrenstechnik Nr.2, 43, (1940) und
D. Bachmann, Z.VDI, Beil. Verfahrenstechnik Nr.3, 82, (1940).
- 18) A.T. James und A.J.P. Martin, Biochem.J., 50, 679, (1952).
- 19) T. Johns, "Gas Chromatography", (V.J. Coates, H.J. Noebels, und I.S. Fagerson), S.31, Academic Press, New York, 1958.
- 20) J. Bohemen, S.H. Langer, R.H. Perrett und J.H. Purnell, J.Chem.Soc. 1960, 2444.
- 21) J.J. Kirkland, "Gas Chromatography", (V.J. Coates, H.J. Noebels und I.S. Fagerson), S.203, Academic Press, New York, 1958.
- 22) E.C. Horning, E.A. Moscatelle und C.G. Sweeley, Chem. and Ind., (London), 1959, 751.

- 23) A.I.M. Keulemans, "Gas Chromatographie", S.56, Verlag Chemie, Weinheim, 1959,
a) S.73, b) S.119, c) S.128, d) S.126.
- 24) A.J.P. Martin, "Vapour Phase Chromatography", (D.H. Desty), S.2, Butterworths, London, 1957.
- 25) R.P.W. Scott, Nature, 183, 1753, (1959).
- 26) R. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd.II, S.65, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1960.
a) S.61.
- 27) A.B. Littlewood, "Gas Chromatography 1958", (D.H. Desty), S.23, Academic Press, New York, 1958.
- 28) I. Sorensen und P. Soltoft, Acta Chim.Scand., 10, 1673, (1956).
- 29) A. Kwantes und G.W.A. Rijnders, "Gas Chromatography 1958", (D.H. Desty), S.125, Academic Press, New York, 1958.
- 30) A.B. Callear und R.J. Cvetanovic, Can.J.Chem., 33, 1256, (1955).
- 31) W. Averill, "Gas Chromatography" (N. Brenner, I.E. Callen und M.D. Weiss), S.1, Academic Press, New York, 1962.
- 32) C. Hishta, J.P. Messerly und R.F. Reschke, Anal.Chem., 32, 1730, (1960).
- 33) M. Schröter und E. Leibnitz, "Gas Chromatographie 1961", (H.P. Angelé und G.H. Struppe), S.199, Berlin, 1961.
- 34) E. Cremer, "Gas Chromatographie", (A.I.M. Keulemans), S. 194, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1959.
- 35) E. Cremer und F.Z. Prior, Z.Elektrochem., 55, 66, (1951).
- 36) E. Cremer und R.Z. Müller, Z.Elektrochem., 55, 217, (1951).
- 37) C.G. Scott und D.A. Rowell, Nature, 187, 143, (1960).
- 38) C.G. Scott, IV. Int. Gas Chrom.Symp., Hamburg, 1962, "Preprint", S.7, Butterworths, London, 1962.
- 39) A.V. Kiseljev und K.D. Shcherbakova, "Gas Chromatographie 1959", S.195, Akademie Verlag, Berlin und "Gas Chromatographie 1961", S.345, Akademie Verlag, Berlin, 1961.
- 40) D. White und C.T. Cowan, "Gas Chromatography 1958" (D.H. Desty), S.116, Academic Press, New York, 1958.
- 41) R.S.Petrova, E.V. Khrapova, K.D. Shcherbakova, IV. Int. Gas Chrom. Symp., Hamburg, 1962, "Preprint", S.237, Butterworths, London, 1962.

- 42) F.T. Eggertsen, H.S. Knight und S. Groennings, Anal.Chem., 28, 303, (1956).
- 43) I. Halász und E.E. Wegner, Nature, 189, 570, (1961).
- 44) E.E. Wegner, Dissertation Universität Frankfurt(M), 1961.
- 45) F.H. Huyten, W. van Beersum und G.W.A. Rijnders, "Gas Chromatography 1960" (R.P.W. Scott), S.224, Butterworths, London, 1960.
- 46) E. Kováts, ETH, Zürich, Privatmitteilung.
- 47) L.S. Ettre und F.J. Kabot, Anal.Chem. 34, 1431, (1961).
- 48) I. Halász und E. Heine, Nature, 194, 971, (1962).
- 49) D.T. Sawyer und J.K. Barr, Anal.Chem., 34, 1052, (1962).
- 50) B.O. Ayers, R.J. Loyd und D.D. DeFord, Anal.Chem. 33, 986, (1961).
- 51) D. Jentzsch und W. Hövermann, IV. Int. Gas Chrom. Symp., Hamburg, 1962, "Preprint", S.93, Butterworths, London, 1962.
- 52) M. Mohnke und W. Saffert, IV. Int. Gas. Chrom. Symp., Hamburg, 1962, "Preprint", S.214, Butterworths, London, 1962.
- 53) D.L. Petitjean und C.J. Leftault Jr., Pittsburgh Conference on Anal.Chem. and Appl. Spectroscopy, 1962.
- 54) I. Halász und G. Schreyer, Chem.-Ing.-Techn., 32, 675, (1962).
- 55) D. Ambrose et.al., "Gas Chromatography 1960", (R.P.W.Scott), S. 423, Butterworths, London, 1960.
- 56) J.H. Purnell, J. Chem. Soc., 1268, 1960.
- 57) J.H. Purnell und C.P. Quinn, "Gas Chromatography 1960", (R.P.W. Scott), S.184, Butterworths, London, 1960.
- 58) J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg und A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci., 5, 271, (1956).
- 59) M.J.E. Golay, "Gas Chromatography 1958", (D.H. Desty), S. 36, Academic Press, New York, 1958.
- 60) I. Halász und G. Schreier, Z. für anal. Chemie, 181, 367, (1961).
- 61) G. Schreyer, Dissertation, Universität Frankfurt(M), 1961.
- 62) D.H. Desty, A. Goldup und W.T. Swanton, "Gas Chromatography 1961", (N. Brenner, J.E. Callen, M.D. Weiss), S.105, Academic Press, New York, 1962.
- 63) S. Dal Nogare und Jen Chiu, Anal. Chem., 34, 890, (1962).

- 64) E. Heine, Universität Frankfurt(M), Privatmitteilung.
- 65) J.C. Reisch, C.H. Robinson und T.D. Wheelock, "Gas Chromatography", (N. Brenner, J.E. Callen und M.D. Weiss), S. 91, Academic Press, New York, 1962.
- 66) R.P.W. Scott und G.S.F. Hazeldan, "Gas Chromatography 1960", (R.P.W. Scott), S.144, Butterworths, London, 1960.
- 67) A. Clauss, H.P. Boehm und U. Hofmann, Z.anorg.allg.Chem., 290, 35, (1957).
- 68) F.I. Eggertsen und S. Groennings, Anal.Chem., 30, 20, (1958).
- 69) M.A. Hughes, D. White und A.L. Roberts, Nature, 184, 1796, (1959).
- 70) A.B. Littlewood, "Gas Chromatography", Academic Press, New York, 1962.
- 71) D.H. Desty, A. Goldup und W.T. Swanton, Nature, 183, 107, (1959).
- 72) A. Zlatkis, S. Ling, H.R. Kaufman, Anal.Chem., 31, 945, (1959).
- 73) S.H. Langer, C. Langer und G. Pantazopolos, Chem. and Ing., (London), 1145, (1958).
- 74) G. Raupp, Z.anal. Chem., 164, 135, (1958).
- 75) A.V. Kiselev, Quart. Rev., 15, 99, (1961)
- 76) G. Schay, "Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie", S.154, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1960.
- 77) S.A. Greene und H. Pust, Anal.Chem., 29, 1055, (1957).
- 78) C.G. Scott, I.Inst.Petrol., 45, 118, (1959).
- 79) S. Furuyama und T. Kwan, J.Phys.Chem., 65, 190, (1961).
- 80) H. Brünner, Pharm.Ind., 20, 581, (1958).
- 81) E. Cremer, Z. anal. Chem., 170, 219, (1959).
- 82) G.M. Leuteritz, Brennstoff-Chemie, 42, 154, (1961).
- 83) J. Tóth und L. Gráf, Magy. Kém. Foly., 66, 123, (1960).
- 84) L.S. Ettre, N. Brenner und E.W. Cieplinski, Z. phys. Chem., 219, 17, (1962).
- 85) S. Dal Nogare und R.S. Juvet, Jr., Gas-Liquid-Chromatography, S. 134, Interscience Publ., New York, 1962.
- 86) E.R. Adlard, "Gas Chromatography 1956", (D.H. Desty), S.98, Butterworths, London, 1957.
- 87) R.P.W. Scott, Benzol Producers Ltd., Watford, England, Research Paper 8-1957.

- 88) V.T. Brooks und G.A. Collins, Chem. and Ind. (London), 921, (1956).
- 89) J.W. Ross und R.J. Good, J. of Phys. Chem. 60, 1167, (1957).
- 90) R.M. Bethea und M. Smutz, Anal. Chem., 31, 1211, (1959).
- 91) W.R. Marx, Diplomarbeit, Universität Frankfurt(M), (1963).
- 92) J.C. Giddings, Anal. Chem., 34, 458, (1962).
- 93) M.J.E. Golay, Nature, 182, 1146, (1958).
- 94) I. Halász und W. Schneider, Anal. Chem. 33, 978, (1961).
- 95) M.J.E. Golay, "Gas Chromatography 1960", (R.P.W. Scott), S. 139, Butterworths, London, 1960.
- 96) S.D. Norem, Anal. Chem., 34, 40, (1962).
- 97) E.R. Adlard, "Gas Chromatography 1956", (D.H. Desty), S. 98, Butterworths, London, 1957.
- 98) I. Halász und W. Schneider, "Gas Chromatography", (N.Brenner, I.E. Callen, M.D. Weiss), S.287, Academic Press, New York, 1962.
- 99) K.M. Bombaugh, Nature, 197, 1102, (1963).

Die vorliegende Arbeit wurde von den folgenden Firmen durch Bereitstellung von Materialien und Chemikalien gefördert:

- 1) DEGUSSA, Frankfurt am Main, Werk Rheinfelden,
- 2) Deutsche Edelstahlwerke AG, Magnetfabrik Dortmund,
- 3) Kommanditgesellschaft Deutsche Gasrußwerke G.m.b.H. und Co., Dortmund,
- 4) Dr. E. Dürrwächter-DODUCO-KG, Pforzheim,
- 5) Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, Verkaufsbüro Frankfurt(M),
- 6) Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst,
- 7) Hartmann und Braun AG, Frankfurt am Main,
- 8) Lehmann und Voss und Co., Hamburg,
- 9) Scholven Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer,
- 10) Siemens Planiawerke AG für Kohlefabrikate, Meitingen über Augsburg.

Die in den aufgeführten Abbildungen dargestellten Messungen wurden mit den von mir zur Verfügung gestellten Trennsäulen von den unten genannten Herren durchgeführt.

Abb.13: Herr Dipl.-Chemiker G. Sternagel, Universität
Frankfurt am Main;

Abb.7,8,42: Herr W. Schneider, Scholven Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer;

Abb.28: Dr. E.E. Wegner, Universität Frankfurt am Main.

Trennsäule KC und KD wurden durch Herrn W. Schneider - Scholven Chemie AG - hergestellt. Er hat die Messungen mit Trennsäule KD durchgeführt.

Die Herren Prof. Dr. U.Hoffman und Priv.-Doz. H.P. Boehm - Universität Heidelberg - haben mir durch die Überlassung von graphitisiertem Ruß und durch nützliche Hinweise große Hilfe geleistet. Herr Dr. H. Bruderreck - Scholven Chemie AG - und Herr Dr. E.E. Wegner trugen durch wertvolle Diskussionen zur Förderung meiner Arbeit bei.

An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, den oben erwähnten Herren und Firmen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

LEBENS LAUF

Am 25. Januar 1930 wurde ich als Sohn des Studiendirektors Julius von Horváth und seiner Ehefrau Rosa, geborene Lányi, in Szolnok (Ungarn) geboren.

Von 1936 bis 1940 besuchte ich dort die Volksschule und trat anschließend in das "Verseggy Ferenc Gymnasium" ein, wo ich 1948 das Reifezeugnis erhielt.

Ich studierte von 1948 an der "József Nádor Technischen Universität" zu Budapest (Ungarn) und schloß mein Studium 1952 mit dem Diplomhauptexamen als Diplom-Ingenieur-Chemiker ab. Meine Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Z. Csürös an, bei dem ich am Institut für technische organische Chemie bis 1956 eine Assistentenstelle innehatte. Dann erhielt ich ein dreijähriges Stipendium von der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für weitere wissenschaftliche Ausbildung. Meine akademischen Lehrer waren Z. Csürös, G. Schay und G. Zemplén.

1956 verließ ich meine Heimat und kam in die Bundesrepublik Deutschland, wo ich bei den Farbwerken Hoechst AG in Frankfurt am Main-Höchst als Chemiker eingestellt wurde. Am 31.1.1961 schied ich aus dem Dienst der Firma aus, um an der "Johann Wolfgang Goethe-Universität" in Frankfurt am Main zu promovieren und begann am Institut für physikalische Chemie meine Doktorarbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dozent Dr. I. Halász am Institut für physikalische Chemie der "Johann Wolfgang Goethe-Universität" in Frankfurt am Main durchgeführt. Ich danke ihm für die wertvolle Unterstützung meiner Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Hartmann, der mir nicht nur die Arbeit am Institut ermöglichte, sondern mich auch durch großzügige Bereitstellung der benötigten Mittel förderte.

